

MARTIN FORSIUS

## SUOMEN JÄRVIEN ALUEELLINEN HAPPAMUUSTILANNE

English summary: Regional extent of lake acidification in Finland

Tekijä on vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,  
puh. (90) 566 01/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-0403-7  
ISSN 0783-327X

HELSINKI 1987



FORSIUS, M. 1987. Regional extent of lake acidification in Finland.

---

All available lake chemistry information was utilized to assess the chemical status of lakes with respect to acidification in Finland. Data of 9000 lakes was gathered mainly from the water quality data bank of the National Board of Waters and Environment.

Clear regional differences were detected between the lakes both in acidity and buffering capacity, although small clearwater lakes were rather poorly buffered throughout the country. The lakes in southwestern parts of Finland proved to be most affected by acid deposition. In these regions the proportion of lakes with no alkalinity exceeded 14 %, elsewhere in the country less than 10 % of the lakes had lost their buffering capacity. The acid lakes situated mainly in areas considered to be potentially responsive to acidic deposition.

When recent alkalinity observations of small lakes were compared with measurements from the same lakes at least 10 years earlier a slight decrease in alkalinity could be observed. Application of some indirect computational methods for quantifying lake acidification suggested that the lakes of southern Finland had acidified on the average more than 100 ueq/l. These results correspond to quantitative acidification estimates of other acidified lake areas in Scandinavia.

The lake data used in this study cannot be considered as fully representative for estimating the number and spatial distribution of acidified lakes, mainly because of the wide spatial and temporal variation in lake sampling intensity. A large regional survey is required in order to obtain a statistically representative lake set for Finland.

Key words: acidification, lakes, regional estimates, empirical models.

## S I S Ä L L Y S

	Sivu
1 JOHDANTO	7
1.1 Happamoituminen ilmiönä	7
1.2 Tutkimuksen tavoitteet	8
2 LASKEUMA	10
2.1 Happamoittavat yhdisteet	10
2.2 Happamoittavien yhdisteiden päästöt	10
2.3 Kuiva- ja märkälasseuma	11
2.4 Sadeveden happamuus Euroopassa	12
2.5 Laskeuma Suomessa	13
3 HAPPAIMOITUMISEN KANNALTA TÄRKEIMMÄT PROSESSIT	14
3.1 Yleistä	14
3.2 Hydrologiset prosessit	18
3.3 Lehvästön vaikutus deposition laatuun	20
3.4 Prosessit maaperässä	20
3.41 Hiilihappo ja sen reaktiot	21
3.42 Kasvien ja maaperän ionivaihtoreaktiot	21
3.43 Rapautuminen	22
3.44 Rikin ja typen hapettumis- ja pelkistymis- reaktiot	24
3.45 Ionien liikkuminen valuma-alueella	25
3.46 Orgaanisten happojen reaktiot	26
3.47 Metallien mobilisaatio	27
3.5 Prosessit vesistössä	28
3.51 Heikkojen ja vahvojen happojen vaikutus veden happamuuteen	28
3.52 Heikkojen happojen puskurivaikutus	28
3.53 Järven sisäiset puskurireaktiot	31
3.6 Happamoitumiselle herkkien valuma-alueiden luonnehdinta	33
4 TUTKIMUKSEN AINEISTO JA MENETELMÄT	34
4.1 Kohdejärvien valinta	34
4.2 Aineiston käsittely	34
5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	39
5.1 Alueellinen happamuustilanne	39
5.11 Vedenlaatumuuttujien alueelliset keskiarvot ja hajonnat	39
5.12 Orgaaninen aines ja happamuus	44
5.13 Alkaliniteetin ja pH:n alueelliset jakaumat	45
5.14 Happamoituneiden ja happamoitumisherkkien järvien kokonaislukumäärä	52
5.2 Happamoitumisherkkien järvien sijainti	55
5.3 Happamoitumisen kvantitatiiviset arviot	58
5.4 Happamoitumiskehitys - vertailu aikaisempiin tuloksiin	65
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	71
7 TIIVISTELMÄ	73
KIRJALLISUUS	75
LIITTEET	85

## ALKUSANAT

Tämä tutkimus on tehty vesi- ja ympäristöhallituksen vesi- ja ympäristöntutkimustoimistossa valtakunnallisen happamoitumisprojektin (HAPRO) yhteydessä. Tutkimuksen eri vaiheissa on erityisesti MMT Lea Kaupin, MMK Kaarle Kenttämiehen, MMK Juha Kämärin ja vt. prof. Harri Seppäsen tuki ollut huomattava. VTK Väinö Malin on avustanut aineiston tietokonekäsitteilyssä. Vesi- ja ympäristöpiireissä tehtiin suuri työ tämän tutkimuksen kohdejärviä valittaessa. Haluan esittää parhaat kiitokseni kaikille edellä mainituille sekä kaikille muille tämän työn valmistumisessa eri tavoin auttaneille henkilöille.

Martin Forsius

# 1 JOHDANTO

## 1.1 HAPPAMOITUMINEN ILMIÖNÄ

Fossiilisten polttoaineiden kulutuksen kasvu on johtanut lisääntyneisiin rikin ja typen oksidien päästöihin, joiden seurauksena happamoittavien yhdisteiden laskeuma on lisääntynyt laajoilla alueilla Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa. Euroopassa luontaiset lähteet muodostavat todennäköisesti alle 10 % rikki- ja typpiyhdisteiden kokonaispäästöistä (mm. Cowling 1983, Estlander 1984, Naturvårdsverket 1984).

Happaman laskeuman vaikutukset maa- ja vesiekosysteemeissä ovat keskenään kiinteässä yhteydessä. Valuma-alueelle tulevan deposition koostumus muuttuu lukuisten kemiallisten ja biologisten prosessien kautta ennen kuin alueelle laskeutuneet ja sieltä vapautuneet yhdisteet huuhtoutuvat vesistöön (esim. Chen ym. 1978, Seip 1983, Mason & Seip 1985). Myös vesistöissä useat prosessit muuttavat veden laatua ja puskuroivat happamoitumista vastaan (Kelly ym. 1982, Schindler 1985, Schindler ym. 1986).

Veden laatuun vaikuttavien prosessien vuorovaikutus on monimutkainen, eikä kaikilta osin tunnettu. Vesien happamoitumista on kuitenkin ensisijaisesti ilmennyt alueilla, joissa geokemialliset olosuhteet ovat epäsuotuisat happaman deposition neutraloimiseksi ja missä vesistöjen veden puskurikapasiteetti on vähäinen. Eri-tyisesti Etelä-Skandinavian ja Pohjois-Amerikan graniittikallioperäalueilla sijaitsevat vesistöt ovat pahiten kärsineet happaman laskeuman aiheuttamista vedenlaadun muutoksista (esim. Hendrey ym. 1980, Anon. 1982, Wright 1983a).

Suomessa ilmansaasteiden aiheuttamaa vesistöjen happamoitumista on toistaiseksi pidetty pääasiallisesti paikallisena ilmiönä. Suurten vesistöjen laajamittaista happamoitumista ei ole havaittu, vaikka eräitä todennäköisesti ilmaperäisen kuormituksen aiheuttamia muutoksia onkin havaittavissa.

Ensimmäiset luonnonvesiemme happamoitumista koskevat tutkimukset on tehty 70-luvulla (Kenttämies 1973, 1979). Suurehkoihin, luonnontilaisiin järviin keskittyneissä tutkimuksissa havaittiin alhaisempia pH- ja alkaliniteettiarvoja sekä korkeampia sähkönjohtavuusarvoja verrattaessa 60-luvun alkupuolen ja 70-luvun tuloksia. Muutokset olivat eräissä tapauksissa tilastollisesti merkitseviä.

Suurvesistöjemme veden laatua tarkkaillaan vesiviranomaisten virta- ja syvännepisteverkoston puitteissa. Tällaiset laajat vesistöt eivät kuitenkaan ole kovin herkkiä happaman laskeuman aiheuttamille muutoksille. Havaintopaikoilla kuitenkin mm. sähkönjohtavuuden ja kokonaisrikin trendit osoittavat yleisesti nousevaa, ja alkaliniteetin ja orgaanisen hiilen pitoisuudet laskevaa suuntaa. Myös kationi- ja anionipitoisuudet ovat lisääntyneet (esim. Laaksonen 1982, Laaksonen & Malin 1984).

Etelä-Suomessa on eräillä alueilla todettu pienten oligotrofisten järvien selvää happamoitumista (mm. Isotalo 1984, Helminen 1984, Kämäri 1984, Pättilä 1984, Oravainen 1985, Puomio 1985). Puskurikykynsä täysin menettäneiden, selvästi happamoituneiden järvien osuus on Etelä-Suomen tutkituista 230 järvestä todettu 15 %. Huonosti pusku-roituja, happamoitumisvaarassa olevia järviä oli vielä selvästi enemmän (Kämäri 1984). Alasaarela ja Heinonen (1985) ovat todenneet Pohjanmaan suurjokien alkaliniteetin selvästi laskeneen vuosisadan alkuvuosikymmeniltä peräisin olevaan vedenlaatuaineistoon verrattuna.

Ruotsin 85 000:sta yli 1 ha:n kokoisesta järvestä yli 15 000 on happamoitunut. Arviolta n. 9 000 järven kalakannoissa on tapahtunut haitallisia muutoksia, ja n. 4 000 järveä on voimakkaasti happamoitunut (Anon. 1982, Naturvårdsverket 1986). Pahimmin kärsineet alueet sijaitsevat Ruotsin etelä- ja keskiosissa. Ruotsin länsirannikolla joka kolmannen järven pH on kesätilanteessa alle 5,0 (Johansson & Nyberg 1981).

Norjan neljän eteläisimmän läänin järvissä on happamoitumisen seurauksena puolet kalakannoista tuhoutunut vuosien 1940-80 aikana. Etelä-Norjassa on kokonaan kalattomia järviä yli 13 000 km<sup>2</sup>, ja kalavahinkoja esiintyy tämän lisäksi 20 000 km<sup>2</sup>:llä. Happamoituminen uhkaa tulevaisuudessa useita satoja järviä, joissa vielä on arvokkaita kalakantoja (Anon. 1982).

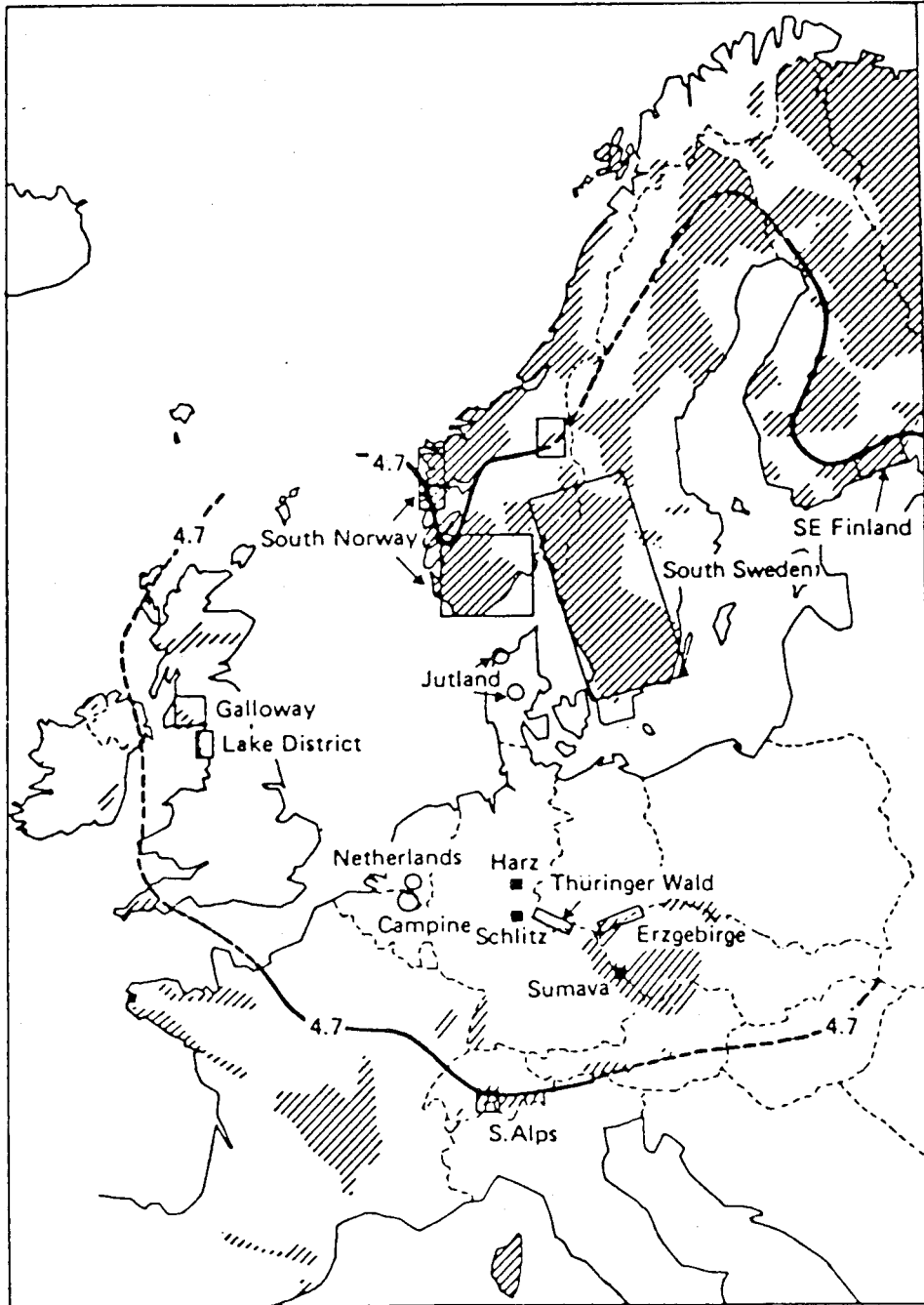
Euroopassa happamoituneita vesistöjä on Suomen, Ruotsin ja Norjan lisäksi havaittu mm. Tanskassa, Itä- ja Länsi-Saksassa, Belgiassa, Hollannissa, Iso-Britanniassa (Skotlanti), Tsekkoslovakiassa, Jugoslaviassa ja Italiassa (Mosello 1980, Anon. 1982, Wright 1983a, Wieting ym. 1984). Näissä maissa järvien happamoituminen on kuitenkin yleensä ollut selvästi paikallinen ilmiö, koska hapanta laskeumaa tehokkaasti neutraloivat maakerrokset peittävät laajoja alueita Keski-Euroopassa (Wright 1983a). Useimmat happamoituneet alueet sijaitsevat geokemiallisilta olosuhteiltaan happamoitumisherkillä vuoristoseuduilla (kuva 1).

## 1.2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on ollut vesihallituksen vedenlaaturekisteriin kerätyn ja siihen tätä tutkimusta varten lisätyn aineiston perusteella alustavasti selvittää, voidaanko Suomen järvien happamuudessa havaita ilmansaasteiden vaikutuksia indikoivia alueellisia eroja. Lisäksi pienten järvien happamuudessa tapahtuneita muutoksia on pyritty tutkimaan vertailemalla vanhoja ja uusia vedenlaatuhavaintoja.

Tutkimuksen alkuosassa selvitetään kirjallisuuden perusteella happaman laskeuman alkuperää ja esiintymistä, sekä tarkastellaan lyhyesti happaman laskeuman vaikutusten kannalta tärkeimpiä prosesseja. Tutkimuksen jälkiosassa





Kuva 1. Vesistöjen happamoitumiselle herkät alueet Euroopassa kallioperän ominaisuuksien perusteella arvioituna (vinoviivoitus). Järvialueet, joilla on todettu happamoituneita vesistöjä ( $\text{pH} < 5,0$ ), sijaitsevat kallioperätekijöiltään herkillä alueilla (neliö), tai piirikailla hiekkamailla (ympyrä). Kuvassa on esitetty myös happaman sateen vaikutuksien kannalta kriittisenä pidetyn pH-arvon (4,7) isolinjan sijainti (Wright 1983a).

järviaineistoa analysoidaan lähinnä yksinkertaisin tilastomatematisin menetelmin, sekä sovelletaan happamoitumisen identifioimiseksi kehitettyjä tilastollisia malleja.

## 2 LASKEUMA

### 2.1 HAPPAMOITTAVAT YHDISTEET

Ilmaan vapautuneet rikin ja typen oksidit muuttuvat kemiallisesti ilmakehässä. Kemiallinen muuttuminen perustuu pääasiassa hapettumiseen ja oksidien reaktioihin muiden epäpuhtauksien kanssa (Naturvårdsverket 1984). Rikin ja typen oksideista muodostuu osaksi vastaavia vahvoja mineraalihappoja ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), jotka dissosioituvat vedessä nopeasti. Vahvat mineraalihapot reagoivat myös neutraloivien yhdisteiden kanssa muodostaen erilaisia sulfaatti- ja nitraattisuoloja. Tärkeimmät neutraloivat yhdisteet ovat ilmakehän ammoniakkiyhdisteet, sekä emäkiset pölyhiukkaset. Rikin- ja typen yhdisteet voivat kulkeutua ilmakehässä pitkiä matkoja, ja depositoituvat lopulta joko kuiva- tai märkälasseumana (kts. Anon. 1982, Naturvårdsverket 1984).

Laskeuman happamuuden pääasialliset aiheuttajat ovat sadeveden ja hiukkasten sisältämät rikkihappo ja happamat sulfaatit (Leinonen & Lättilä 1982). Rikkiyhdisteiden lisäksi myös typen oksideilla on merkittävä happamoittava vaikutus. Deposition vahvojen happojen määrästä on Skandinaviassa noin 70 % rikkihappoa ja 30 % typpihappoa. Typpihapon suhteellinen osuus on kuitenkin kasvamassa, ja nousee todennäköisesti tulevaisuudessa 50 %:iin. Tämä johtuu siitä, että ilmansuojelutoimenpiteet ovat kohdistuneet lähinnä rikkiemissioiden pienentämiseen (Anon. 1982). Typpiemissioiden vähentämiseksi ei sen sijaan toistaiseksi ole kansainvälisiä sopimuksia. Pääkomponenttien ohella hapan sade sisältää myös mm. raskasmetalleja ja orgaanisia yhdisteitä kohonneina pitoisuuksina (Dovland ym. 1976). Pelkkä sateen happamuuden mittausta kuvaa siten varsin huonosti laskeuman kokonaisvaikutusta vesistöissä ja niiden valuma-alueilla.

### 2.2 HAPPAMOITTAVIEN YHDISTEIDEN PÄÄSTÖT

Ihmisen aikaansaamat rikki- ja typpiyhdisteiden emissiot ylittävät Euroopassa luontaisen tason ainakin kymmenkertaisesti. Koko Euroopan rikkidioksidipäästöjen on arvioitu olevan noin 50 milj. tonnia vuodessa (Estlander 1984). Päästöistä n. 50 % tulee öljyn polttamisesta, 40 % hiilen polttamisesta ja loppuosa (10 %) erilaisista teollisuusprosesseista (Anon. 1982).

Euroopan vuotuiset typpioksidipäästöt ovat n. 10 milj. tonnia (Estlander 1984). Huomattava osa päästöistä on peräisin autojen pakokaasuista. Raskasmetallien ja orgaanisten yhdisteiden kokonaisemissioista on vain karkeita arvioita.

Suomen typpioksidipäästöt ovat n. 160 000 t a<sup>-1</sup>. Näistä noin kolmannes on peräisin liikenteestä, kolmannes teollisuudesta ja kolmannes energiantuotannosta (Estlander 1984). Rikkidioksidipäästöiksi on arvioitu 462 000 t a<sup>-1</sup>. Rikkipäästöt jakaantuvat seuraavasti vv. 1982-1983 (Nordlund ym. 1985):

	rikkipäästöt (t rikkiä/vuosi)	%-osuus
polttoaineet	108 000	47
prosessit	94 000	41
erillislämmitys	23 000	10
yhteensä	225 000	98
liikenne	6 000	2
yhteensä	231 000	100

Ilmansaasteita on viime vuosina ryhdytty kansainvälisin sopimuksin aktiivisesti vähentämään. Kymmenkunta eurooppalaista valtiota, niiden joukossa myös Suomi, on sitoutunut vähentämään rikkiemissioitaan ainakin 30 % vuoden 1980 tasosta vuoteen 1993 mennessä.

Typpiemissioiden kehityksen ennustaminen on huomattavasti vaikeampaa. Keskeinen kysymys on miten liikenteen pokaasupäästöjä rajoitetaan tulevaisuudessa. Jos sekä energiatuotannon ja teollisuusprosessien, että liikenteen typpioksidipäästöjä ryhdytään tehokkaasti alentamaan, todennäköisesti myös typpiemissioiden määrä vähenee tulevaisuudessa liikenteen jatkuvasta kasvusta huolimatta (Naturvårdsverket 1984).

### 2.3 KUIVA- JA MÄRKÄLASKEUMA

Kuivalaskeumalla tarkoitetaan kaasu- ja hiukkasmaisten yhdisteiden kulkeutumista ja adsorptiota suoraan maan, veden tai kasvuston pinnoille. Rikkiyhdisteistä kuivadepositoituvat lähinnä kaasumainen rikkidioksidi ja hiukkasiin sitoutuneet sulfaatti-ionit, typpiyhdisteistä lähinnä kaasumuodossa oleva typpihappo, typpidioksidi ja ammoniakki, sekä hiukkasiin sitoutunut nitraatti ja ammonium (Estlander 1984, Naturvårdsverket 1984).

Märkälaskeumalla tarkoitetaan sateen mukana kulkeutuvia yhdisteitä. Tärkein märkälaskeumana tuleva rikkiyhdiste on veteen liuennut sulfaatti, lisäksi esiintyy vähäisiä määriä liuennutta rikkidioksidia. Veteen liuenneet nitraatti- ja ammoniumionit ovat vastaavasti tärkeimmät typpiyhdisteet (Naturvårdsverket 1984).

Epäpuhtauksien muodostumispaikan lähellä suurin osa laskeumasta on kuivalaskeumaa, mitä kauemmas edetään, sitä suurempi osuus on märkälaskeumalla (Estlander 1984). Kuivadeposition todellisen määrän arviominen on kuitenkin erittäin vaikeaa (kts. Naturvårdsverket 1984). Suomessa rikki- ja typpiyhdisteiden laskeumasta on yleensä yli 80% märkälaskeumaa. Tästä on kuitenkin poikkeuksia

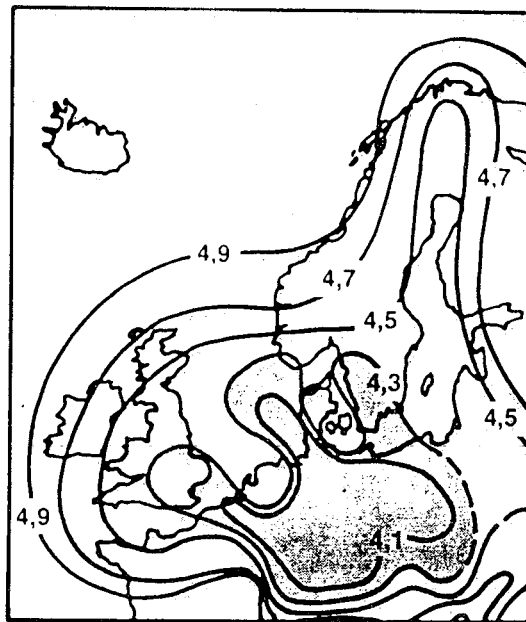
taajamien ja teollisuusalueiden lähiseuduilla (Estlander 1984).

Vuotuinen laskeuma ei jakaudu tasaisesti laskeumapäiville, vaan siinä havaitaan ns. episodeja. Yli puolet sulfaatin vuosilaskeumasta Suomessa tulee 25 vuorokauden aikana. Episodin aikana saattaa sadevesi olla erittäin hapanta. Episodeja, joiden aikana pH alittaa arvon 4,0 yhtä aikaa useammalla tarkkailuasemalla, havaitaan 2-3 kertaa vuodessa (Leinonen & Lätttilä 1982).

Vesistöjen happamoitumisen kannalta "turvallisen" vuotuisen rikkilaskeuman ylärajaksi on v. 1982 annettu arvo  $0,5 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  (National Swedish Environment Protection Board 1983). Viimeisimpien arvioiden mukaan kaikkein herkkimmät vesistöt happamoituvat jo hyvin alhaisista rikkilaskeumista (esim. Henriksen ym. 1986). Pohjoismaiden neuvoston asettama työryhmä on päättänyt esittämään  $0,3 \text{ g S m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  kriittisenä laskeumana (Nilsson 1986). Alueilla missä vesien happamoitumista esiintyy on sadeveden keskimääräinen pH yleensä alle 4,7 (Henriksen 1980). Vesistöjen happamoituminen on kuitenkin monien tekijöiden yhdysvaikutus, joten yksittäiset "turvalliset" raja-arvot ovat aina karkeita yleistyksiä.

## 2.4 SADEVEDEN HAPPAMUUS EUROOPASSA

Ilmakehän hiilidioksidin kanssa tasapainossa olevan puhtaan veden pH on 5,65 (Reuss 1977), ja sadeveden pH lieenee ennen ihmisen toiminnan vaikutusta ollut Euroopassa välillä 5-6 (Anon. 1982). Sadeveden on kuitenkin todettu happamoituneen pH-tasolle 4-5 laajoilla alueilla Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa (kts. Naturvårdsverket 1984, Cowling 1983).

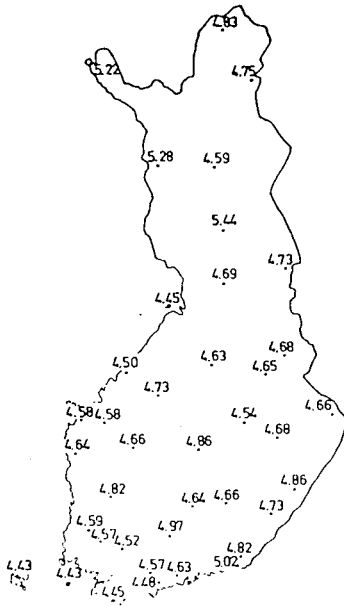


Kuva 2. Sadeveden keskimääräinen happamuus Euroopassa. Arvot perustuvat EMEP-asemien mittauksiin 1978-82 (Naturvårdsverket 1984).

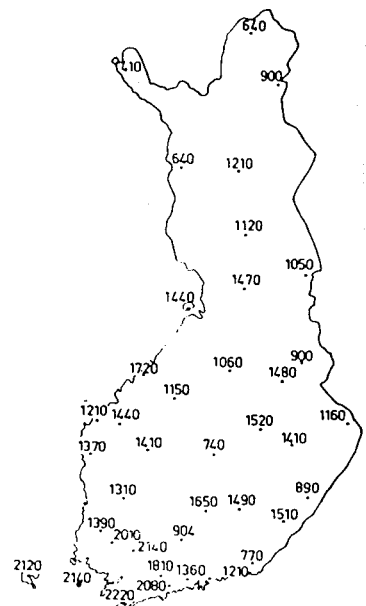
Euroopassa ilmansaasteiden kaukokulkeutumista tutkitaan lähinnä YK:n Euroopan talouskomission ECE:n alaisen ns. EMEP-projektin (European Monitoring and Evaluation Programme) puitteissa. Siihen ottaa osaa 23 maata, joilla on yhteensä yli 80 mittausasemaa eri puolilla maanosaa (Estlander 1984). Sadeveden happamoituminen on selvimmän havaittavissa Keski-Euroopan teollistuneilla alueilla (kuva 2). Sateen keskimääräinen pH-arvo on näillä alueilla paikoitellen alle 4,0. Laaja happaman sateen alue ulottuu myös Pohjoismaihin.

## 2.5 LASKEUMA SUOMESSA

Suomessa Ilmatieteen laitos ja vesihallinto ovat 70-luvun alusta seuranneet sadeveden laatua sekä eri yhdisteiden laskeumaa. Vesientutkimuslaitoksen perustama laskeuman seurantaverkko mittaa noin 40 asemalla kuiva- ja märkä-laskeumaa. Sadeveden pH-arvo vuosina 1971-86 on ollut pienin Lounais-Suomen rannikkoalueilla ja Pohjanmaalla (kuva 3). Kaakkois-Suomessa on eräiden asemien pH-lukuja nostanut ilman runsas neutraloivien yhdisteiden määrä. Lapissa on yleensä esiintynyt jonkin verran korkeampia arvoja.



Kuva 3. Sadeveden keskimääräinen happamuus v. 1971-86 vesihallinnon seuranta-asetilla (Järvinen 1986).



Kuva 4. Sadeveden vahvojen happojen keskimääräinen pitoisuus v. 1971-86 vesihallinnon seuranta-asetilla (Järvinen 1986).

Sadeveden pH on kuitenkin vain laatua kuvaava suure. Vaikutusten kannalta on otettava huomioon myös määrät eli vetyionilaskeuma, jossa vahvojen happojen osuus on merkityksellinen. Vahvojen happojen laskeuman maantieteellinen jakauma on luonnollisesti ollut samantapainen kuin pH-arvojen (kuva 4). Laskeuma on korkein Lounais-Suomessa.

Suomen kokonaisrikkilaskeumaa on pyritty arvioimaan erilaisten kulkeutumismallien avulla. Kuvassa 5 on esitetty kotimaisten rikkipäästöjen aiheuttama rikki-laskeuma, sekä ulkomaista alkuperää oleva laskeumaosuus. Laskelmien mukaan rikkilaskeuman kotimainen osuus on Etelä-Suomen maaseutualueilla 300-400 mg/m<sup>2</sup>, Keski-Suomessa ja Oulun läänissä 100-200 mg/m<sup>2</sup> ja Lapissa yleisesti alle 100 mg/m<sup>2</sup> rikkiä vuodessa (Nordlund ym. 1985). Etelä-Suomen vuotuinen kokonaisrikkilaskeuma on 3-4 kertainen Lappiin verrattuna.

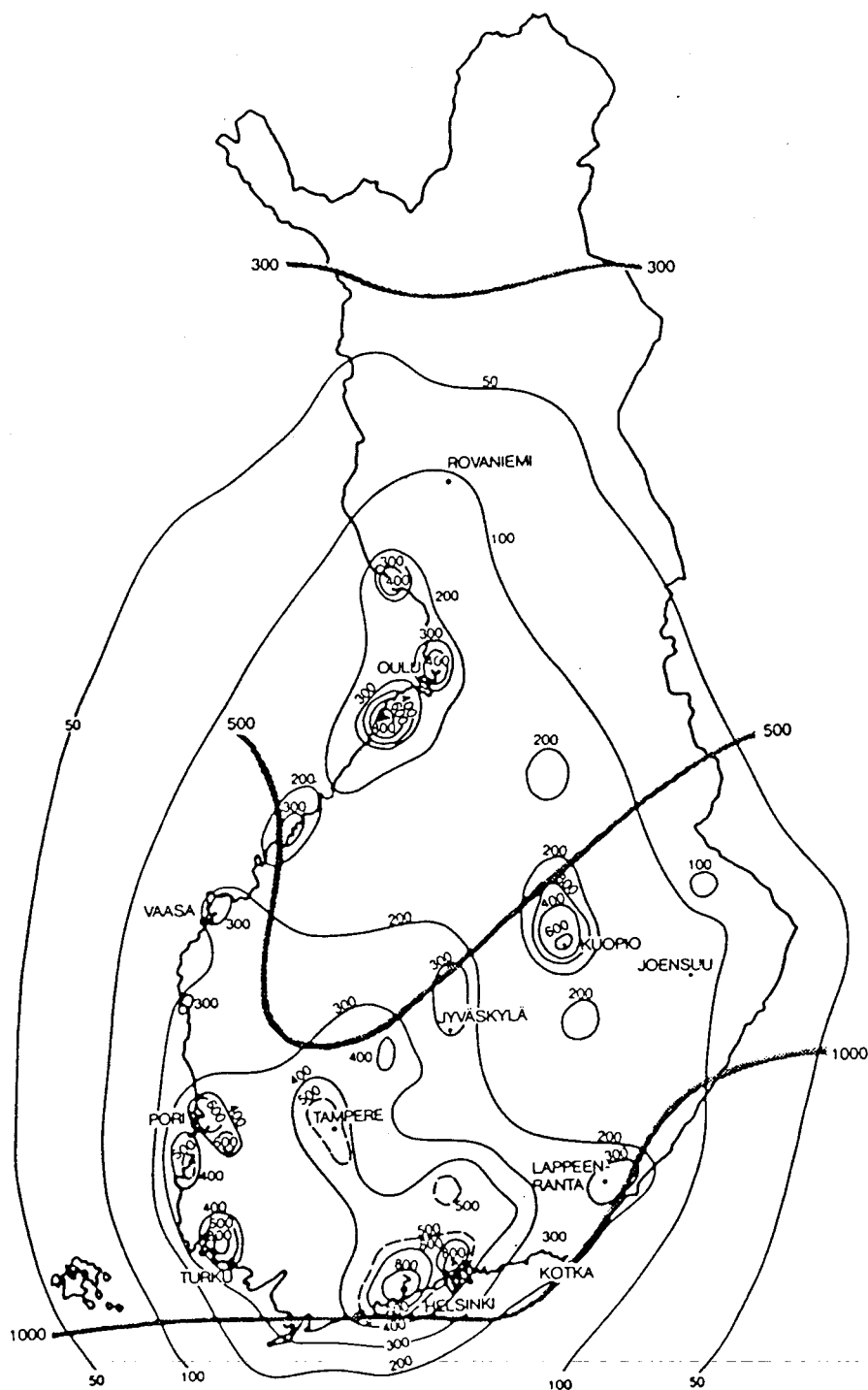
Verrattaessa 1970-luvun sulfaattilaskeuman tasoa 1950-luvun suppeahkoon aineistoon, on laskeuma kasvanut Etelä-Suomessa noin kaksinkertaiseksi ja Lapissa noin 50 %. Tutkimusmenetelmien erilaisuudesta johtuen on eroa kuitenkin pidettävä vain suuntaa antavana (Kenttämies 1986). Vesihallinnon 70- ja 80-luvulla keräämässä aineistossa ei ole havaittavissa trendinomaisia muutoksia vahvojen happojen ja sulfaatin laskeuma-arvoissa. Tämä johtunee rikkiemissioiden verrattain hitaasta kasvusta Euroopassa 1970-luvulla. Typpiemissioiden ovat sen sijaan olleet tasaisessa nousussa, ja kahdella Etelä-Suomessa sijaitsevalla laskeuma-asemalla onkin todettu lievästi kohoavia typpilaskeuman trendejä (Järvinen ym. 1985).

### 3 H A P P A M O I T U M I S E N K A N N A L T A T Ä R K E I M M Ä T P R O S E S S I T

#### 3.1 YLEISTÄ

Lukuisat kemialliset, fysikaaliset ja biologiset prosessit muuttavat sadannan laatua valuma-alueella, joten valuma-vesien koostumus saattaa poiketa huomattavasti sadeveden koostumuksesta. Valuma-alueen merkitys järvien veden laadun kannalta on oleellinen, koska yleensä vain pieni osa sadannasta laskeutuu suoraan vesistön pinnalle. Myös järvessä monet prosessit vaikuttavat veden laatuun ja happamuuteen (Schindler ym. 1986). Järvien happamuus on siten riippuvainen toisaalta deposition sisältämän happamoittavien yhdisteiden määrästä toisaalta valuma-alueen ja järven kyvystä neutraloida näitä yhdisteitä.

Vetyioneja kuluttavat reaktiot puskuroivat happamoitumista vastaan. Puskurikapasiteetilla tarkoitetaan systeemin kykyä estää pH:n muutos happoa tai emästä lisättäessä, ja happamoitumisella vastaavasti yleensä valuma-alueen maaperän ja vesistön puskurikapasiteetin eli hapon neutralointikyvyn alenemista (ANC = Acid Neutralizing Capacity) (kts. Stumm & Morgan 1981, van Breemen ym. 1984). Happaman sateen vaikutuksia arvioitaessa on puskurireaktioissa erotettava kaksi tekijää - kvantitatiivinen



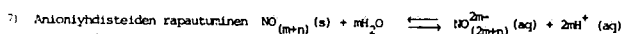
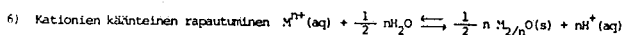
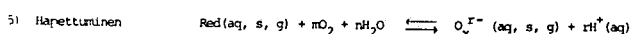
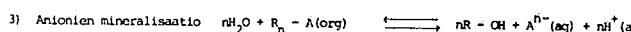
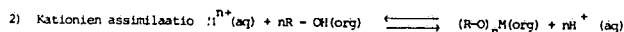
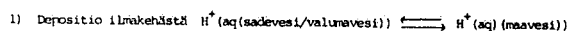
Kuva 5. Rikin vuotuinen kokonaislaskeuma ( $\text{mg S m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) kahdella kulkeutumismallilla arvioituna. Kotimaisten rikkipäästöjen aiheuttama rikkilaskeuma on v. 1982-83 päästöarvion mukaan (ohuet viivat). Ulkomaista alkuperää oleva laskeumaosuus perustuu v. 1980 arvioon (paksut viivat) (Nordlund ym. 1985).

kapasiteetti ja kvalitatiivinen intensiteetti. Puskurikapasiteetti voidaan määritellä emäsekvivalenttien summaksi joka on äärettömän ajan kuluessa titrattavissa vahvalla hapolla. Intensiteettifaktori sisältää aikatekijän ja voidaan määritellä puskurireaktion nopeutena. Jokaisella puskurisysteemillä on tietty kapasiteetti ja intensiteetti. Happaman deposition aiheuttaman happamoittavan prosessin käynnistyminen riippuu näin ollen yksinkertaisesti vetyionien lisäysnopeudesta systeemiin ja vetyionien puskuroitumisnopeudesta maaperässä ja vesistössä. Jos lisäysnopeus ylittää puskurinopeuden on seurauksena puskurikapasiteetin kuluminen ja happamoitumisen eteneminen (Ulrich 1983).

Puskurikapasiteetti liittyy kiinteästi systeemin hapetus-pelkistystasapainoon. Puskurikapasiteetti (ANC) voidaan määritellä systeemissä esiintyvien emäksisten ja vahvasti happamien komponenttien väliseksi erotukseksi, joten siihen vaikuttavat vetyioneja tuottavat tai kuluttavat reaktiot valuma-alueella ja järvessä (van Breemen ym. 1984, taulukko 1).

Taulukko 1. Vetyioneja tuottavia ja kuluttavia prosesseja maa- ja vesiekosysteemissä (van Breemen ym. 1984).

Vetyioneja tuottavia prosesseja



Vetyioneja kuluttavia prosesseja

(1) Valunta

(2) Kationien mineralisaatio

(3) Anionien assimilaatio

(4) Anionien protonointi

(5) Pelkistyminen

(6) Metallioksidien rapautuminen

(7) Anionien käänteinen rapautuminen

Koska systeemissä aina vallitsee ionitasapaino, hapon neutralointikyky voidaan määritellä myös konservatiivisten kationien ja anionien summien väliseksi erotukseksi (Schnoor & Stumm 1985):

$$\Delta ANC = \Delta \sum \text{konservatiiviset kationit} - \Delta \sum \text{konservatiiviset anionit} \quad (8)$$

Konservatiivisilla kationeilla tarkoitetaan tässä yhteydessä emäskationeja ja konservatiivisilla anioneilla vastaavasti vahvojen happojen anioneja.

Vetyioneja tuottavia ja puskurikapasiteettia alentavia prosesseja esiintyy myös luontaisesti. Happaman deposition sisältämät yhdisteet tuovat kuitenkin systeemiin ylimääräisen vetyionilisän, mikä muuttaa vetyioneja tuottavien ja niitä kuluttavien prosessien välistä tasapainoa. Laskeuman ohella vesistöjen happamoitumisen syyksi on esitetty useita vaihtoehtoisia hypoteeseja, jotka koros-



tavat luontaisesti tapahtuvien happamoittavien prosessien merkitystä. LaZerten ja Dillonin (1984) mukaan vaihtoehtoisia prosesseja on kolmenlaisia:

- a) protonien ja niitä vastaavien happamien anionien (mm. luontaisesti esiintyvät org. hapot) vapautuminen maaperästä ja kasvillisuudesta, mikä on seurausta esim. muuttuneesta maan käytöstä (Rosenqvist ym. 1980, Lefohn & Klock 1985).
- b) maaperän ja kasvillisuuden protonien vaihtuminen ilmakehästä laskeutuneiden neutraalien suolojen kationeihin. Tämän teorian mukaan maaperän happamoitumisen lisääntyminen on saattanut aiheuttaa vesien happamoitumista lähinnä meren läheisyydessä, missä on suuria neutraalien suolojen laskeumia (Rosenqvist 1978).
- c) kolmannen hypoteesin mukaan hapan laskeuma vaikuttaa sulfaatin ja humusaineiden tasapainoon valumavesissä, mutta ei veden happamuuteen. Veden lisääntynyt happamuus vähentää liuenneen orgaanisen aineen huuhtoutumista (Krug & Frink 1983, Krug ym. 1985).

Vaihtoehtoisia hypoteeseja on kuitenkin arvosteltu voimakkaasti eikä niiden oikeellisuutta ole aukottomasti pystytty osoittamaan. Luonnolliset happamoittavat prosessit voivat vaikuttaa merkittävästi vesistöjen veden laatuun yksittäisillä valuma-alueilla. Tällaiset lähinnä paikalliset vaikutukset on kuitenkin voitava erottaa happaman deposition aiheuttamista alueellisista muutoksista. Alueellisella tasolla lukuisten erilaisten tutkimuksien tulokset ovat selvästi viitanneet happaman deposition keskeiseen merkitykseen. Happaman deposition merkityksestä ollaan edelleen varsin yksimielisiä (esim. Seip 1983, van Breemen ym. 1984, Lazerte & Dillon 1984, Jones ym. 1986).

Erilaisten happamoittavien prosessien kvantitatiivista merkitystä on ehkä parhaiten voitu arvioida vertailemalla erilaisille valuma-alueille tulevia ja sieltä poistuvia ainemääriä (ns. protonitaseen tarkastelu). On ilmeistä, että hapan depositio monella valuma-alueella on vetyioneja tuottavia sisäisiä prosesseja tärkeämpi vetyionilähde (van Breemen ym. 1984).

Mm. seuraavat prosessit ovat happaman deposition vaikutusten kannalta tärkeitä:

#### Valuma-alue

- lehvästön vaikutus
- hydrologiset prosessit
- karbonaattisysteemin reaktiot
- kasvien ja maaperän ionivaihtoreaktiot
- rapautuminen
- orgaanisten happojen reaktiot
- rikki- ja typpiyhdisteiden hapettumis-pelkistymisreaktiot
- yhdisteiden kerääntyminen ja vapautuminen valuma-alueella
- hivenaineiden ja raskasmetallien mobilisaatio

## Vesistö

- hydrologiset prosessit
- heikkojen happojen puskurivaikutus
- perustuotanto
- sedimentin puskurivaikutus
- hapettumis-pelkitysmisreaktiot

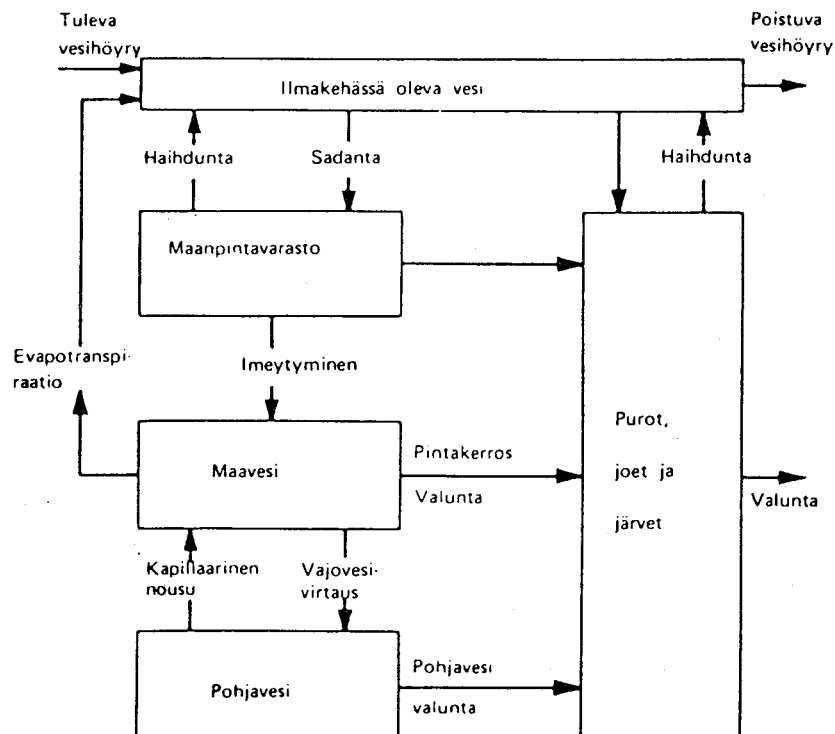
(mm. Seip 1983).

Nämä prosessit ovat osaksi varsin huonosti tunnettuja, ja tiedot niiden kvantitatiivisesta merkityksestä ovat puutteellisia. Happaman sateen pitkäaikaisvaikutuksia ajatellen rapautumis- ja ionivaihtoprosessit lienevät kuitenkin erityisen merkityksellisiä.

## 3.2 HYDROLOGISET PROSESSIT

Järvi ja sen valuma-alue muodostavat dynaamisen hydrologisen kokonaisuuden, jossa veden laatua muuttavat prosessit tapahtuvat veden yleisen kiertokulun yhteydessä.

Veden liikkuminen valuma-alueella riippuu mm. vuodenajasta, alueen topografiasta ja maaperän laadusta. Maan pinnalle tulevasta sadannasta osa pidättyy kasvillisuuteen (interseptio) ja haihtuu siitä takaisin ilmakehään. Maan pinnalle tuleva vesi valuu osaksi pintavaluntana vesiuomiin, osaksi imeytyy välittömästi maaperään tai keräytyy lammikoiksi (kuva 6).



Kuva 6. Hydrologiset prosessit valuma-alueella (Hooli ym. 1978).

Maahan imeytynyt vesi lisää aluksi pintakerroksen kosteutta. Imeytymisnopeus on riippuvainen mm. maalajista ja alkuperäisestä kosteudesta maaperässä. Tulevan vesimäärän ylittäessä imeytymisnopeuden syntyy vähitellen pintakerrosvaluntaa. Osa vedestä kulkeutuu vajovesivirtauksena pohjavesiin ja osa haihtuu takaisin ilmakehään. Pohjavesistä vedet valuvat pohjavesivaluntana vesiuomiin ja osaksi kohoavat kapillaarisesti pohjaveden pinnalle maavedeksi (Lind & Falkenmark 1972, Hooli ym. 1978). Maanpinnan jäätyessä imeytyminen vaikeutuu ja valunta tapahtuu todennäköisesti horisontaalisuunnassa karikerroksesta vesistöön. Lumessa voi myös tietyissä olosuhteissa muodostua jääkerroksia, jotka vähentävät imeytymistä ratkaisevasti (Chen ym. 1978).

Maaperän hapanta laskeumaa neutraloivien prosessien vaikutus on pienimmillään maan pinnan ollessa jäässä tai suurten valumien aikana, jolloin veden imeytyminen on epätäydellistä. Valumavesien pH-arvot ovatkin yleisesti alhaisimmillaan keväisin lumen sulamisen aikana ja syysateiden aiheuttamien valumahuippujen jälkeen (Gjessing ym. 1976).

Talven aikana lumeen kertyneet happamoittavat yhdisteet vapautuvat lumen sulaessa keväällä. Kenttä- ja laboratorikokeissa tehtyjen havaintojen perusteella on todettu, että sulamisveden ensimmäisen 30 %:n mukana vapautuu 50-80 % vetyioneista, nitraatista ja sulfaatista (Johannessen & Henriksen 1978). Selitystä tähän fraktionatio-ilmiöön ei kuitenkaan tarkoin tunneta.

Vesistöihin tuleva vesi on joko maanpäällistä valuntaa, pintakerros- ja pohjavesivaluntaa, sadantaa suoraan veden pinnalle tai muista vesistöistä tulevaa vettä (kuva 6). Hydrologisilla tekijöillä on tärkeä merkitys järvien happamoitumisherkkyuden kannalta. Amerikkalaisten tutkimusten mukaan herkkyys on pitkälle riippuvainen veden virtausreitistä valuma-alueella. Veden kulkeutuminen syvempiin epäorgaanisiin maakerrokseen edistää valunnan neutralointia (Chen ym. 1984). Järvet, joilla on pieni valuma-alue ja joilla pohjavesivalunnan osuus on vähäinen, ovat happamoitumiselle kaikkein herkimpiä. Tällaisilta järviltä puuttuu usein joko tulo- tai lähtöuoma (Eilers ym. 1983).

Happamalla kevätvalumalla on erilainen vaikutus järven vedenlaatuun kuin syysvalumalla. Kevään aikana pH alenee usein vain jään peittämän järven pintakerroksessa, koska noin nolla-asteinen valumavesi on kevyempää kuin lämpimämpi järvidesi. Happamuusjakso riippuu näin ollen pintaveden viipymästä järvessä. Jos järvi kuitenkin on hyvin matala se voi täyttyä sulamisvedestä kokonaan. Syksyllä hapen valumavesi sekoittuu täyskierron aikana koko vesimassaan, eikä pH:n alenemaa havaita yhtä selvänä kuin keväällä. Lisäksi maaperän puskurireaktiot ovat syksyllä tehokkaampia kuin keväällä, jolloin maa yleensä on roudassa (Gjessing ym. 1976, Henriksen & Wright 1977).

### 3.3 LEHVÄSTÖN VAIKUTUS DEPOSITION LAATUUN

Monien yhdisteiden konsentraatio muuttuu jo laskeuman suodattuessa puiden lehvästön läpi. Vaikutus on kuitenkin riippuvainen mm. lajistosta ja vahvojen happojen depositionsista. Sadeveden koostumusta muuttavat esim. seuraavat prosessit: Puiden ainevaihduintatuotteiden huuhtoutuminen ja kaasumaisten yhdisteiden hydrolyysi ja diffuusio (Cronan & Rainers 1983). Eri prosesseilla voi olla sadeveden happamuutta joko lisäävä tai vähentävä nettovaikutus.

Suotautuneen veden K-, Mg-, ja Ca-ionien sekä fosforin pitoisuudet usein kasvavat ja vetyionien konsentraatio vähenee (Chen ym. 1978). Suurin osa laskeuman nitraatti- ja ammoniumtyypeistä adsorboituu puiden lehvästön (Hornvedt ym. 1980). Lehvästön vaikutus on erilainen havupuu- ja lehtipuumetsäissä. Cronan ja Rainers (1983) ovat tutkimuksissaan havainneet, että lehvästön läpi suotautunut vesi lehtipuumetsässä on vähemmän hapanta, ja sisältää enemmän emäksisiä kationeja kuusivaltaiseen metsään verrattuna. Suotautunut vesimäärä on myös selvästi pienempi. Lehtipuumetsässä ionivaihtoreaktiot vaikuttavat neutraloivasti sadeveden happamuuteen: puiden lehdet poistavat vapaita vetyioneja, ja lehvästöstä vapautuu neutraloivia emäskationeja. Kuusimetsällä on sen sijaan useimmissa tapauksissa sadeveden kokonaishappamuutta lisäävä vaikutus.

Yhdisteiden konsentraatioissa tapahtuvien muutosten lisäksi myös laskeumassa syntyy paikallisia vaihteluita eri puulajien erilaisen suodatusvaikutuksen seurauksena.

### 3.4 PROSESSIT MAAPERÄSSÄ

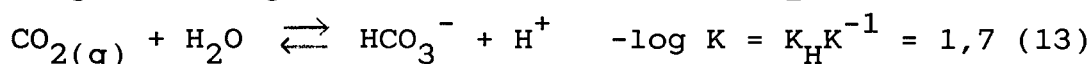
Maaperässä tapahtuvien valunnan laatua muuttavien prosessien merkitys riippuu sekä laskeumasta että maa- ja kallioperän ominaisuuksista. Maa- ja kallioperän vaikutusten erottaminen on kuitenkin vaikeata. Maaperän happamoitumisherkkyys vaihtelee suuresti, keskeisiä tekijöitä ovat mm. maalaji, kallioperän koostumus ja maan käyttömuoto (Anon. 1983).

Maaperän happamoituminen voidaan käsittää maaperän puskurikapasiteetin alenemisena ( $-\Delta \text{ANC}$ ), joten siihen vaikuttavat maaperän happo-emästasapainoa muuttavat reaktiot (taulukko 1). Maaperän puskurikapasiteettiin vaikuttavat siten sekä happamien yhdisteiden (esim.  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}^+$ ) kertyminen että emäksisten yhdisteiden poistuminen (van Breemen ym. 1984). Maaperän ja sen läpi suotautuneen veden välillä on kiinteä yhteys, koska maaperän happamoitutuessa veden puskurikapasiteetti yleensä kasvaa. Puskurikapasiteetin kasvu johtuu lähinnä maaperän vapaita protoneja neutraloivasta vaikutuksesta, tai ei-protonoitujen anionien (esim.  $\text{HCO}_3^-$ ) muodostumisesta (Schnoor & Stumm 1985):

$$\Delta \text{ANC}_{\text{vesi}} = - \Delta \text{ANC}_{\text{maaperä, kallioperä}} \quad (9)$$

## 3.41 Hiilihappo ja sen reaktiot

Hiilidioksidin reaktioilla on keskeinen merkitys maa- ja pintaveden pH-säätelyssä sekä valuma-alueen rapautumisprosesseissa. Ilmakehän hiilidioksidilla ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ), liuenneella hiilihapolla ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), hiilidioksidilla ja karbonaatilla on seuraava yhteys (Stumm & Morgan 1981):



Bikarbonaattisysteemi toimii vesiliuoksessa puskurina, joka reagoi vetyionien kanssa kaavan 11 mukaisesti (kts. kohta 3.52). Ilmakehän keskimääräinen  $\text{CO}_2$ -pitoisuus on noin 316 ppm, jolloin veden pH tasapaino-olosuhteissa on 5,65 (25 °C) (Reuss 1977). Maaperässä biologinen toiminta kohottaa hiilidioksidin osapaineen jopa satakertaiseksi, minkä johdosta maaveden pH saattaa laskea alle 4,7:n (Seip 1983). Maan pinnan lähellä ei kaasujen diffuusion johdosta yleensä havaita korkeita hiilidioksidin osapaineita. Hiilidioksidin määrä vaihtelee suuresti maaperän laadusta ja vuodenajasta riippuen. Koska lämpötila vaikuttaa voimakkaasti maaperässä tapahtuvaan hajotustoimintaan, havaitaan yleensä hiilidioksidin selvä talviminimi ja kesämaksimi. Lumipeitteellä on kuitenkin kaasujen vaihtoa estävä vaikutus, mikä vähentää pitoisuuksien vuodenaikaisvaihteluja (Jacks & Maxe 1984).

Hiilidioksidin liukenemisen yhteydessä muodostuva hiilihappo on tärkeä rapautumista edistävä tekijä. Hiilihapon aiheuttaman rapautumisen tehokkuus vaihtelee kuitenkin huomattavasti maaperätekijöistä riippuen (kts. Jacks & Maxe 1984).

## 3.42 Kasvien ja maaperän ionivaihtoreaktiot

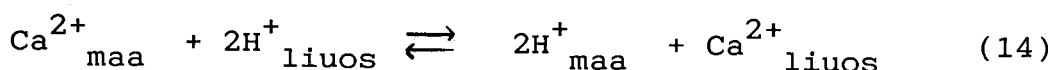
Kasvien ja maaperän ionivaihtoreaktiot ovat kiinteässä vuorovaikutuksessa. Kasvit ottavat tarvitsemansa mineraaliravinteet ionimuodossa (esim.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Ionitasapainon säilyttämiseksi kasvit poistavat joko  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  tai  $\text{HCO}_3^-$ -ioneja juuristostaan (taulukko 1). Typen merkitys on tässä suhteessa keskeinen. Typpeä otetaan joko nitraattina, jolloin prosessi on maata neutraloiva, tai ammoniumina jolloin vaikutus on happamoittava. Jälkimmäinen prosessi lienee dominoiva havupuumetsässä (Naturvårdsverket 1981).

Kasvien mineraaliravinteiden otto onkin pääsääntöisesti maaperää happamoittava tapahtuma. Luonnontilaisessa ympäristössä tilanne kuitenkin palautuu ennalleen kasvien kuollessa ja hajotessa. Koska prosessit tapahtuvat maassa eri syvyyksissä, saattaa tietyn maakerroksen happamuus kuitenkin muuttua (Naturvårdsverket 1981). Myös teho-

metsätaloudella on periaatteessa maaperää happamoitava vaikutus, koska akkumuloitunut biomassa ei pääse mineralisoitumaan.

Happaman sateen vaikutuksessa maan happamuuteen ja ravinteiden huuhtoutumiseen maan vaihtuvien kationien ja maahiukkasten ja -osasten välisillä reaktioilla on tärkeä merkitys. Maan vaihtuvat kationit ovat positiivisesti varautuneita metalli-ioneja kiinnittyneinä maahiukkasten runkoaineeseen negatiivisesti varattuihin osiin. Ca, Mg, K, H, Al ja rauta ovat vaihtuvat pääkationit. Vaihtuvat kationit ovat kemiallisessa tasapainotilassa tai pyrkivät tasapainotilaan maanesteessä olevien kationien kanssa.

Hapan sadevesi reagoi maassa maan vaihtuvien kationien kanssa. Tasapainotilan häiriintyessä runkoaineeseen kiinnittyneet ja maanesteen kationit vaihtuvat, kunnes uusi tasapaino saavutetaan. Reaktiot, joista esimerkkinä yhtälö 14, ovat usein erittäin nopeita (Tares 1982):



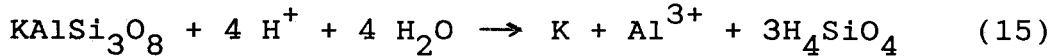
Muut maahiukkasten metalli-ionit reagoivat vedyn kanssa samaan tapaan. Metallionien runsaus maanesteessä tai sadevedessä pysäyttää reaktion aikaisemmassa vaiheessa, koska metalli-ionit puolestaan pyrkivät korvaamaan vetyionit maahiukkasten pinnoilta. Lopputuloksena on, että maahan on tullut lisää vetyioneja. Maan emäskyllästysaste, eli emäksisten kationien %-osuus kationivaihtokapasiteetista, on laskenut ja sen mukana pH. Maahan tullutta vetyionimäärää vastaava metalli-ionimäärä on siirtynyt liuostilaan ja mahdollisesti huuhtoutuu maasta valumaveden mukana tai siirtyy syvempiin kerroksiin. Lisääntynyt kationipitoisuus onkin yleinen ilmiö happamoittavan laskeuman alueella sijaitsevien valuma-alueiden valuvesissä ja järvissä (esim. Henriksen 1984, Lazerte & Dillon 1984).

### 3.43 Rapautuminen

Geologista prosessia, jonka vaikutuksesta mineraaliaines hajoaa mekaanisesti, kemiallisesti tai biologisesti sanotaan rapautumiseksi. Mekaanista rapautumista aiheuttavat mm. lämpötilan vaihteluista johtuvat kiviaineksen laajentumiset ja supistumiset sekä routa. Kemiallisessa rapautumisessa muodostuu alkuperäisiä yksinkertaisempia yhdisteitä, jotka liukenevat maanesteeseen. Reaktioissa voi myös muodostua kokonaan uusia yhdisteitä. Kemiallista rapautumista aiheuttavat mm. suolojen liukeneminen, adsorptio, desorptio ja hydrolyysi (Paces 1985).

Kivilajien raekoko vaikuttaa rapautumisintensiteettiin, mitä hienorakeisempi kivilaji sitä vaikeammin se yleensä rapautuu. Kemiallisen rapautumisen säätelijöinä toimivat erityisesti veteen liuenneen hiilidioksidin määrä sekä vetyionien aktiivisuus (Mälkönen 1976), joten laskeuman sisältämät vahvat hapot nopeuttavat jonkun verran rapautumisreaktioita. Kemiallinen rapautuminen kompensoi osittain sitä ravinnemenetystä, joka aiheutuu huuhtoutumisesta ja kasviaineksen korjuusta.

Useimpien mineraalien rapautuminen kuluttaa vetyioneja, joten prosessilla on maanestettä neutraloiva vaikutus. Esim. kalium-maasälpä reagoi seuraavasti (Tares 1982):



Tässä reaktiossa muodostuu piihappoa, ja maanesteeseen tulee vetyionien tilalle ekvivalenttinen määrä metalli-ioneja. Metallii-ionit reagoivat edelleen vaihtuvien kationien kanssa, tulevat kasvien käyttöön tai joutuvat valumavesiin. Kemiallisella rapautumisella ja kationivaihdolla onkin kiinteä yhteys. Eri kivilajien rapautuvuus vaihtelee kuitenkin suuresti. Kivilajit voidaan luokitella niiden kemiallisen rapautumisen mukaan seuraavasti (Mälkönen 1976):

1. Erittäin voimakkaasti rapautuvat kalsiittipitoiset kivilajit, kuten kalkkikivi ja marmori

2. Voimakkaasti rapautuvat emäksiset kivilajit

Gabrot  
Diabaasit  
Amfiboliitit

3. Normaalisti rapautuvat

Gneissit, graniitit, kiilleliuskeet. Mitä enemmän kivilaji sisältää piidioksidia ja mitä vähemmän kalsiumia, sitä vaikeammin se yleensä rapautuu.

4. Heikosti rapautuvat

Graniittiluokan pintakivet

5. Hyvin heikosti rapautuvat

Kvartsiitit, kvartsihiekkakivet

Rapautumisnopeus, ja siitä johdettu alkaliniteetin kokonaistuotto valuma-alueella, vaihtelee huomattavasti. Alueilla, joilla esiintyy happamoitumiselle herkkiä vesistöjä, alkaliniteetin kokonaistuotto vaihtelee yleensä välillä 20-250 meq/m<sup>2</sup>/a (Mason & Seip 1985).

Maaperässä voidaan rapautumis- ja kationivaihtoprosesseihin liittyen identifioida viisi erilaista puskurijärjestelmää. Järjestelmät dominoivat eri pH-alueilla:

karbonaattipuskurialue	pH	8,0-6,2
silikaattipuskurialue	"	6,2-5,0
kationivaihtopuskurialue	"	5,0-4,2
alumiinipuskurialue	"	4,2-3,0
rautapuskurialue	"	< 3,5

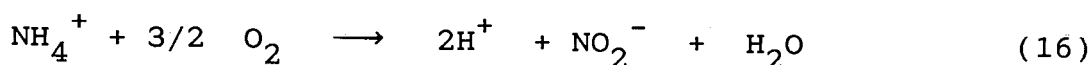
Alumiinipuskurialueella, hyvin happamassa maaperässä, on vapaan alumiinin ( $\text{Al}^{3+}$ ) konsentraatio kasvanut niin suureksi, että se tulee tärkeimmäksi kasvien kasvua määrääväksi tekijäksi. Maaperän happamoitumisen viimei-

sessä vaiheessa, rautapuskurialueella, pH on laskenut niin alas, että rautahydroksidi-yhdisteiden liukoisuus on kasvanut huomattavasti. Happamassa maaperässä toksisten yhdisteiden suuri konsentraatio ja ravinteiden puute ovat kasveille haitallisia (Ulrich 1983, Mason & Seip 1985).

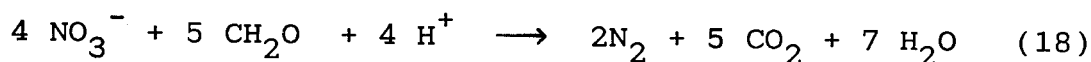
### 3.44 R i k i n j a t y p e n h a p e t t u m i s - j a p e l k i s t y m i s r e a k t i o t

Hapettumis-pelkistymisprosessit vaikuttavat maaperän happo-emästasapainoon (taulukko 1). Maaperässä tapahtuvat redoksprosessit ovat enimmäkseen mikrobiologisia, mutta voivat olla myös täysin kemiallisia luonteeltaan. Maan fysikaalis-kemialliset olosuhteet vaikuttavat prosessien nopeuteen, tärkeitä tekijöitä ovat mm. redokspotentiaali, lämpötila, pH ja orgaanisen aineen määrä ja laatu (kts. Ponnamperruma 1972).

Typen happo-emästasapainoa muuttavia reaktioita ovat varsinkin nitrifikaatio ja denitrifikaatio. Nitrifikaatio on lähinnä kemoautotrofisten bakteerien aiheuttama vetyioneja tuottava prosessi, joka edellyttää melko korkeata pH:ta ja O<sub>2</sub>-pitoisuutta (Reuss 1977):

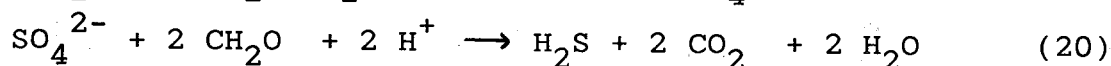
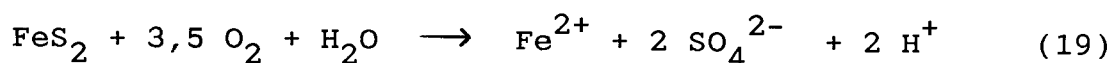


Vähähappisissa olosuhteissa NO<sub>3</sub><sup>-</sup> voi toimia elektronien akseptorina (denitrifikaatio), mikä vähentää vetyionien määrää (Jacks & Maxe 1984):



Typen kierto ei luonnontilaisissa olosuhteissa oletettavasti vaikuta maaperän happo-emästasapainoon. Happaman deposition sisältämät epäorgaaniset typpi-yhdisteet häiritsevät kuitenkin tätä luonnollista tasapainoa, joten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ioneilla on näin ollen maaperään potentiaalisesti happamoittava, ja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ioneilla neutraloiva vaikutus (Reuss 1977).

Rikin tärkeimmät redoksprosessit ovat aerobisessa maaperässä ja vedessä a) alkuaainerikin, sulfidin ja orgaanisen rikin hapettuminen sulfaateiksi ja b) sulfaatin pelkistuminen kasvien ja mikrobien metaboliassa. Anaerobisessa ympäristössä tärkein prosessi on sulfaatin pelkistuminen rikkivedyksi (H<sub>2</sub>S) (Ponnamperruma 1972). Hapettuminen tuottaa vetyioneja, ja pelkistuminen on neutraloiva prosessi (Jacks & Maxe 1984):





Rikkiyhdisteiden hapettuminen saattaa aiheuttaa erittäin alhaisia valumaveden pH-arvoja esim. alunamailla suoritettavien toimenpiteiden johdosta (Tiitinen 1981).

### 3.45 Ionien liikkuminen valuma-alueella

Eri ionien liikkuvuus maaperässä vaihtelee suuresti. Koska maanesteen on oltava ionitasapainossa, kationien huuhtoutuminen maaperästä on riippuvainen anionien liikkuvuudesta. Tärkeitä anioneja ovat lähinnä  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HCO}_3$  ja orgaaniset anionit. Happaman deposition vesistövaikutuksia on pyritty selittämään ns. "liikkuvien anionien" (mobile anions) aiheuttaman lisääntyneen kationihuuhtoutumisen perusteella (Seip 1983).

Etelä-Norjassa sijaitsevilla valuma-alueilla todettiin  $\text{Na-}$ ,  $\text{K-}$ ,  $\text{Cl-}$  ja  $\text{SO}_4$ -ioneja depositoituvan suunnilleen saman verran kuin sieltä huuhtoutui. Maaperään pidätyivät  $\text{H-}$ ,  $\text{NH}_4$ - ja  $\text{NO}_3$ -ionit, ja valuma-alueelta huuhtoutuivat  $\text{Ca-}$ ,  $\text{Mg-}$  ja  $\text{Al-}$  ja  $\text{HCO}_3$ -ionit (Wright & Johannessen 1980). Suomessa Kallio<sup>3</sup> (1986) on esittänyt samankaltaisia tuloksia.

Kaliumin ja ammoniumin pitoisuus on yleensä varsin alhainen valumavesissä. Usein myös veden kloridipitoisuus on pieni, tai natriumia ja kloridia esiintyy ekvivalenttisissa pitoisuuksissa. Valumavesien nitraattipitoisuudet ovat yleensä varsin alhaisia kasvukauden aikana, koska typpi on monessa metsäekosysteemissä kasvua rajoittava tekijä. Lumen sulamisen aikana, tai esim. hakkuiden jälkeen esiintyy usein korkeampia  $\text{NO}_3$ -pitoisuuksia, ja tällaisissa olosuhteissa nitraatti-ionien happamoittava vaikutus saattaa olla normaalia suurempi. Korkeiden typpilaskeumien pitkäaikaisvaikutuksista ei olla täysin varmoja. Typpiyhdisteiden happamoittava vaikutus kasvaa todennäköisesti myös alhaisten valumien aikana, jos maaperässä saavutetaan kyllästymistila typen suhteen (Mason & Seip 1985). Seip (1980) on kuvannut valuma-alueen ainetasetta kaavamaisesti (kuva 7).

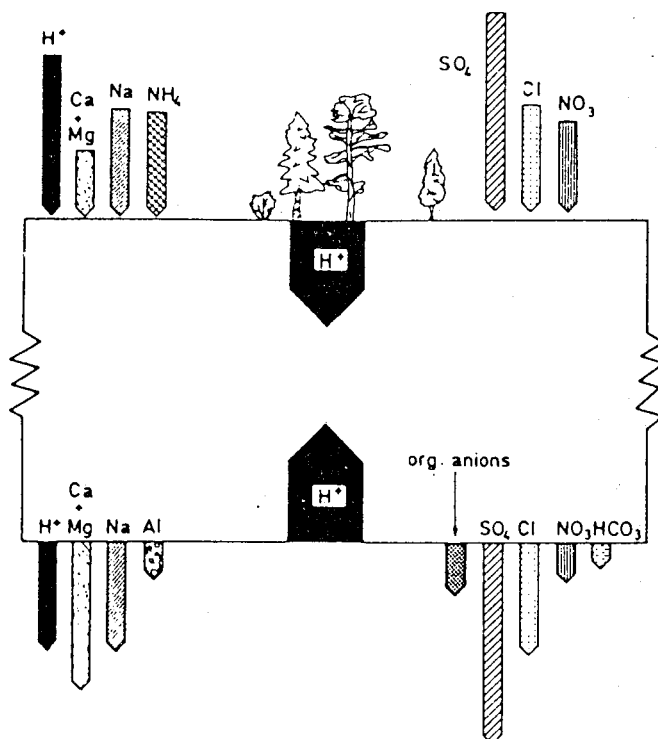
Sulfaatin merkitys kationien kuljettajana (mm.  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) korostuu happamissa vesissä, joissa bikarbonaattipitoisuus on alhainen (Seip 1983). Sulfaattia ei kuitenkaan voida pitää täysin liikkuvana anionina. Hultbergin (1985) mukaan esim. ruotsalaisissa tutkimuksissa valuma-alueelle on todettu pidätyvän 6-24 % laskeuman sisältämästä sulfaattista. Sulfaatin pidätyminen pienentää kationien huuhtoutumista ja vähentää maanesteen happamuutta.

Turvemaassa rikki todennäköisesti pysyy maaperässä pelkistyneessä muodossa olevina sulfideina tai orgaanisena rikkinä (Jacks & Maxe 1984). Suomen olosuhteissa turpeen sulfaattia pidättävä vaikutus lienee erityisen merkityksellinen.

Podsolimaassa pidätyminen johtuu sulfaatin adsorptiosta maaperässä esiintyviin rauta- ja alumiinioksidiin. Adsorptiota tapahtuu varsinkin pitkälle rapautuneessa,

happamassa maaperässä (Reuss 1980). Toisen hypoteesin mukaan tietyt emäksiset alumiinisulfaattit voivat saostua happamassa maaperässä (Jacks & Maxe 1984).

Pidättyminen voi olla myös mikrobiologinen prosessi. Mikrobit muuttavat sulfaattia orgaanisiksi rikkiyhdisteiksi maaperässä. Näiden yhdisteiden hajotessa vapautuu sulfaattia, mutta hajoaminen on ilmeisesti eräillä valuma-alueilla kertymiseen verrattuna hitaampi tapahtuma (Swank ym. 1985).



Kuva 7. Valuma-alueen ainetase kaavamaisesti esitettynä (Seip 1980).

### 3.46 Orgaanisten happojen reaktiot

Orgaaniset hapot ja hiilihappo muodostavat luonnontilaisessa maaperässä tärkeimmän vetyionilähteen (Seip 1983). Pintamaan happamuus onkin yleensä riippuvainen orgaanisten happojen määrästä. Havupuumetsien humuskerroksessa pH yleensä vaihtelee välillä 3,5 - 4,5, mutta saattaa nousta jopa pH-yksikön jo 10-30 cm syvyydessä. On oletettu, että tämä pH:n nousu johtuu orgaanisten happojen tuotannosta, kulkeutumisesta ja hajoamisesta maaperässä (Mason & Seip 1985).

Orgaanisilla hapoilla on suuri merkitys eri rapautumisreaktioissa, lisäksi orgaanisen aineen hajoamisessa muodostuva hiilidioksidi on tärkeä rapauttava tekijä (Mälkönen 1976). Orgaaniset hapot edistävät happaman podsolimaannoksen kehittymistä. Varsinkin fulvohapot ja

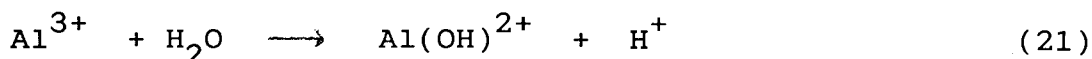
pienimolekyyliset dikarboksyylihapot muodostavat vahvoja komplekseja kaksi- ja kolmiarvoisten metallikationien kanssa, edistäten näiden liukenemista maan pintakerroksesta (Jacks & Maxe 1984). Osa uutemaasta huuhtoutuneista aineista (esim. Na, K, Ca, Mg, Fe) kulkeutuu vajoveden mukana pohjaveteen asti. Emäskationien huuhtoutuessa maan happamuus kasvaa (vrt. happamoitumisen määritelmä).

Orgaanisilla hapoilla on heikkojen happojen emäsluonteen vuoksi myös puskurivaikutus. Maaperän orgaanisella aineksella on useita puskurijärjestelmiä, jotka vaikuttavat suotautuvan veden kemiallisiin ominaisuuksiin. Puskurijärjestelmiä ei ole kyetty kuvaamaan yksiselitteisesti, mutta keskeisiä tekijöitä lienevät kuitenkin turvemaiden voimakas kationivaihtokyky ja liunneen humuksen kemialliset ominaisuudet. Yleinen käsitys on, että turvemaiden vaihtokapasiteetti ja puskurikyky keskimäärin on selvästi suurempi kuin kivennäismaiden (kts. Ahti & Pättilä 1985). Turvemaiden ionivaihtokyky riippuu lähinnä humus- ja fulvohappojen määrästä ja vaihtelee välillä 20-200 meq/100 g kuivaa turvetta (Given 1975).

### 3.47 Metallien mobilisaatio

Eräs happaman deposition seuraus on metallien lisääntynyt huuhtoutuminen valuma-alueelta. Vesistöjen happamoitumiseen liittyy siten useimmiten metallipitoisuuksien kohoaminen. Järviin alumiinia ja raskasmetalleja (mm. Cd, Mn, Pb, Zn) tulee märkä- ja kuivalaskeuman mukana, sekä liukenemalla maa- ja kallioperästä. Happamoituneissa järvissä veden kyky pitää metalleja liuoksessa kohoaa (mm. Wright & Henriksen 1978, Johansson & Nyberg 1981, Anon. 1982).

Alumiinin reaktioilla on happamoitumisen vaikutusten kannalta keskeinen merkitys. Alumiini on maaperän yleisimpiä alkuaineita ja on neutraalissa tai lievästi happamassa maassa huonosti liukenevassa muodossa. Ylemmistä maakerroksista vapautunut alumiini saostuu luonnontilaisissa olosuhteissa yleensä tehokkaasti humusaineiden kanssa syvemmissä maakerroksissa. Happaman deposition vaikutuksesta huuhtoutuminen kuitenkin lisääntyy ja valuvedessä voi esiintyä vapaassa muodossa olevaa epäorgaanista alumiinia (Anon. 1982). Yli pH 5 arvoilla alumiiniyhdisteiden hydrolysoituminen lisää veden vetyionikonsentraatiota (esim. Jacks & Maxe 1984):



Käänteinen reaktio puskuroi happamoitumista vastaan alhaisilla pH-arvoilla (kts. kohta 3.52).

Happamoituneissa vesissä kohonnut alumiini- ja raskasmetallipitoisuus on veden eliöstölle haitallinen. Metallien toksisuus eri eliöryhmille on kuitenkin riippuvainen monesta kemiallisesta ja biologisesta tekijästä (esim. Campbell & Stokes 1985).

### 3.5 PROSESSIT VESISTÖSSÄ

#### 3.51 Heikkojen ja vahvojen happojen vaikutus veden happamuuteen

Vesistön happamoitumisen syiden selvittämiseksi on tärkeätä erottaa laskeuman ja luontaisen happamuuden osuus. Ongelmaa voidaan lähestyä määrittämällä vahvojen ja heikkojen happojen pitoisuus vesistössä.

Vahvat mineraalihat ovat peräisin etupäässä laskeumasta. Heikot hapot ovat pääosin liuenneita orgaanisia humus- ja fulvohappoja sekä epäorgaanisia hydratoituneita alumiini-, rauta- ja piiyhdisteitä (Glover & Webb 1979). Vahvojen ja heikkojen happojen erottamista analyttisesti ei ole lopullisesti pystytty ratkaisemaan, vaikka lukuisia eri menetelmiä on kehitetty (kts. Kortelainen 1986).

Heikkojen happojen pitoisuuksien on todettu korreloivan orgaanisen aineen määrää mittaavien muuttujien sekä alumiinin ja piin kanssa (mm. Henriksen & Seip 1980, Kortelainen ym. 1986). Heikot hapot ovat vesiliuoksessa vain osittain dissosioituneita, ja niiden dissosioituminen määräytyy  $pK$ -arvojen perusteella. Tärkeimmät orgaanisten happojen funktionaaliset ryhmät, jotka vaikuttavat luonnonvesien happamuuteen, ovat ne karboksyyli-ryhmät, joiden  $pK_a$ -arvo on 7 tai sitä pienempi (Oliver ym. 1983). Orgaanisten happojen keskimääräinen  $pK$ -arvo on 4,2 (Thurman 1985). Moniarvoisten orgaanisten happojen dissosiaatioasteen arviointi on kuitenkin vaikea tehtävä. Eri puolilla maailmaa otettujen vesinäytteiden karboksyyli-ryhmien määrälle on esitetty varsin erilaisia arvoja. Esim. Henriksen ja Seip (1980) esittävät arvon 5,5 uekv/mg C, ja Oliver ym. (1983) vaihteluvälin 5,1-13,4 uekv/mg C. Yksittäisillä valuma-alueilla orgaanisten happojen on selvästi todettu vaikuttaneen pintavesien happamuuteen (esim. Gorham ym. 1984, Rask ym. 1985).

#### 3.52 Heikkojen happojen puskuri-vaikutus

##### Karbonaattisysteemi

Luonnonvesien puskurikapasiteetti, jota mitataan alkaliniteetti-arvona, määräytyy pääosin veden bikarbonaattipitoisuuden perusteella (vrt. yhtälöt 10-13). Jos liuoksessa ei ole muita puskuroivia yhdisteitä alkaliniteetti voidaan määritellä seuraavasti (Stumm & Morgan 1981):

$$\text{Alk} = \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- - \text{H}^+ \quad (22)$$

Pintavesissä tapahtuvat kaasujenvaihtoreaktiot vaikuttavat karbonaattisysteemin eri yhdisteiden väliseen tasapainoon. Järveen tai sen tulouomiin purkautuvassa maa- ja pohjavedessä on yleensä ilman osapaineeseen verrattuna korkeampi hiilidioksidi- ja alhaisempi happipitoisuus, mutta nämä konsentraatioerot tasapainottuvat veden ja ilman välisissä

kaasujenvaihtoreaktioissa. Reaktioiden nopeus riippuu mm. veden syvyydestä ja sekoittumisnopeudesta (Chen ym. 1978).

Purkautuvan veden sisältäessä bikarbonaattia, veden pH nousee yleensä nopeasti hiilidioksidin saavuttaessa tasapainokonsentraation (yhtälöt 10-13). Jos purkautuvan veden pH on alhainen, vedessä ei ole bikarbonaattia ja alkaliniteetin arvo on nolla tai jopa negatiivinen. Tällaisten happamien vesien pH ei nouse vaikka hiilidioksidipitoisuus saavuttaa tasapainokonsentraation. Veden pH saattaa jopa laskea vedessä esiintyvien pelkistyneiden metalliyhdisteiden hydrolysoituessa ja saostuessa (Jacks & Maxe 1984). On mahdollista, että happaman deposition sisältämä sulfaatti vaikuttaa veden hiilidioksiditasapainoon maaperässä. Reussin ja Johnsonin (1985) esittämän teorian mukaan  $\text{SO}_4$ -ioni osallistuu maaperässä ionivaihtoreaktioihin, jolloin maaveden pH happamassa maaperässä saattaa laskea 0,3-0,4 pH-yksikköä. Tämä pH:n aleneminen olisi monessa tapauksessa riittävä muuttamaan maaveden alkaliniteetin positiivisesta negatiiviseen, jolloin purkautuvan veden pH pysyisi alhaisena myös kaasujen vaihtoreaktioiden jälkeen.

#### Hapon neutralointikyky

Vedessä voi karbonaattialkaliniteetin lisäksi esiintyä myös muita puskuroivia yhdisteitä. Tällaisia ovat esim. orgaanisen aineksen ja alumiinin yhdisteet. Vaikka huomattava osa valumaveden happamuudesta saattaa aiheutua tällaisten yhdisteiden sisältämisestä heikoista hapoista, heikkojen happojen funktionaaliset ryhmät toimivat varsinkin alhaisilla pH-arvoilla myös tärkeinä puskuriyhdisteinä. Veden hapon neutralointikyky (ANC) voidaan tällöin määritellä erotuksena puhtaasta karbonaattialkaliniteetista (van Breemen ym. 1984):

$$\text{ANC(aq)} = \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{A}^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ \quad (23)$$

Yhtälössä  $\text{A}^-$  kuvaa vetyioneja vastaanottavan anionin molaarista konsentraatiota.

Ionitasapainon oletuksen mukaan veden hapon neutralointikyky voidaan määritellä myös konservatiivisten kationien ja anionien väliseksi erotukseksi (Schnoor & Stumm 1985), vrt. kaava 8:

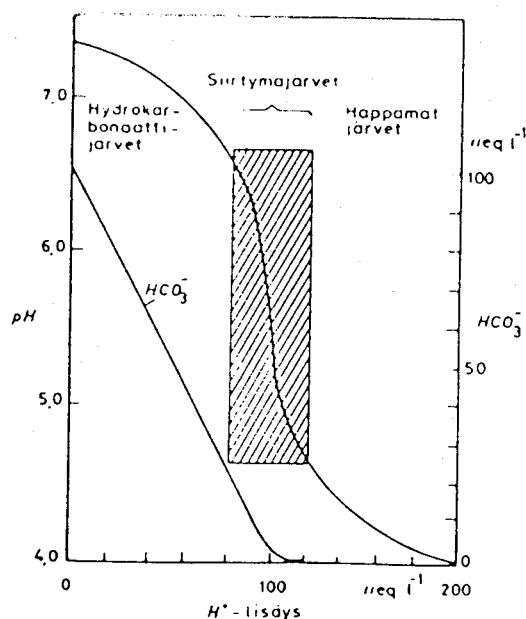
$$\begin{aligned} \text{ANC} &= \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- - \text{H}^+ = \\ &\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - 2 \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- \quad (24) \end{aligned}$$

Tähänkin määritelmään voidaan luonnollisesti sisällyttää myös muita ionitasapainoon vaikuttavia yhdisteitä (mm. org. anioni, Fe, Al).

### Vesistöjen happamoitumisprosessi

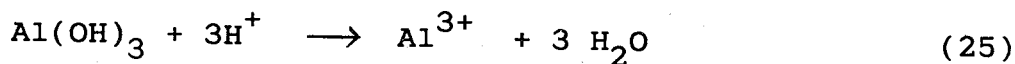
Vesistöjen happamoituminen voidaan yksinkertaisesti ymmärtää suuressa mittakaavassa tapahtuvana happo-emästitrauksena, jossa hapan laskeuma toimii titrausliuoksena ja rapautuneesta kallioperästä peräisin oleva bikarbonaatti emäksena (kuva 8).

Karbonaattisysteemin puskurivaikutuksen johdosta happamoituminen todetaan yli 6,0:n pH-arvoilla lähinnä vain vähentyneenä alkaliniteettiarvona. Siirtymävaiheessa olevissa järvissä alkaliniteettipuskuri kuluu happamien episodien aikana loppuun, ja järvissä saattaa esiintyä rajuja pH:n vaihteluja. Karbonaattisysteemi toimii lähinnä pH:n ollessa > 5,5. Kun karbonaattipuskuri on kulutettu loppuun, tapahtuu yleensä pH-hyppäys, ja pH-alueella 4,5-5,5 alumiinihydroksidisysteemi puskuroi yhdessä humusaineiden kanssa (kts. Kortelainen 1986).



Kuva 8. Järvien happamoitumista kuvaava  $\text{HCO}_3^-$  -liuoksen titrauskäyrä (Henriksen 1980).

Alumiinipuskurin vaikutus perustuu monomeeristen ja polymeeristen alumiinihydroksidien ionisoitumiseen vetyionikonsentraation kasvaessa. Tämän johdosta veden eliöstölle toksisen alumiini-ionin suhteellinen osuus vedessä kohoaa (Anon. 1982):



Alumiinin puskurivaikutukseksi on laboratoriokokeissa mitattu  $111 \text{ ueq (mg Al)}^{-1} \text{ l}$  (Johannessen 1980). Alumiini esiintyy vedessä pääasiallisesti orgaanisina komplekseina, tärkeimmät inorgaaniset yhdisteet ovat fluoriidi-kompleksit (Driscoll 1980). Kompleksien muodostuminen orgaanisten yhdisteiden kanssa vähentää alumiinin puskurivaikutusta huomattavasti (n. 30 %), varsinkin pH-alueella 5,0-5,5 (Johannessen 1980).

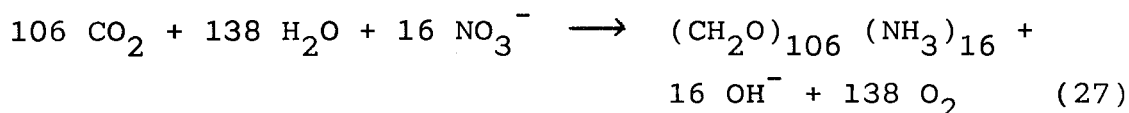
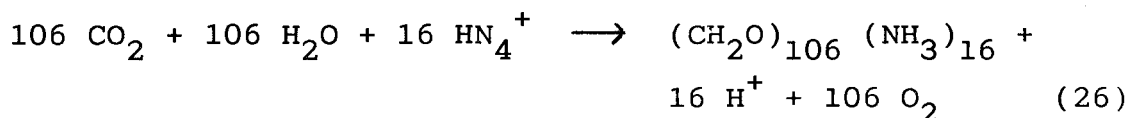
Myös humuksen on monessa tapauksessa todettu puskuroivan happamuutta vastaan, esim. Münsterin (1984) mukaan humusaineilla on puskurivaikutusta pH-alueella 2-10. Käytännössä orgaanisella aineella on merkittävää vaikutusta puskurointiin silloin, kun bikarbonaattisysteemin vaikutus on minimissään ( $\text{pH} < 5.5$ ) (kts. Jones ym. 1986).

Wilson (1979) on matemaattisen tarkastelun perusteella esittänyt, että orgaanisella aineella ei ole merkitystä puskurointiin pienillä orgaanisen hiilen pitoisuuksilla ( $\text{DOC } 1-4 \text{ mg/l}$ ). Kuitenkin, kun  $\text{DOC}$ -pitoisuudet ovat yli  $10 \text{ mg/l}$  orgaanisen aineen puskurikyky kilpailee alhaisilla pH-arvoilla karbonaattipuskurisysteemin kanssa. Humuksen suhteellinen puskurivaikutus on arvioitu<sup>1</sup> paljon pienemmäksi kuin alumiinin,  $7,5 \text{ uekv (mg org. C)}^{-1}$  (Johannessen 1980). Koska orgaanisesti sitoutuneen hiilen ja alumiinin suhde vesissä kuitenkin on suuri ( $\text{org. C} : \text{Al}$  suhde  $20-200$ ), humus oli Johannessenin tutkimissa luonnonvesissä tärkein puskurisysteemi ( $\text{pH}$ -alue  $4,4-5,2$ ). Korkeammilla pH-arvoilla karbonaattisysteemin puskuroiva vaikutus korostuu.

### 3.53 Järven sisäiset puskuri-reaktiot

Järven puskurikapasiteetti on pitkälle riippuvainen valuma-alueen ominaisuuksista ja siellä tapahtuvista happo-emästasapainoon vaikuttavista reaktioista. Veden puskurikapasiteettia lisääviä tai vähentäviä prosesseja tapahtuu kuitenkin myös itse järvessä. Tällaisia tärkeitä prosesseja ovat mm. perustuotanto, rikki- ja typpiyhdisteiden reaktiot ja sedimentin puskurivaikutus.

Perustuotannon vaikutus veden alkaliniteettiin riippuu lähinnä sitoutuvasta typpimolekyylistä (Schindler 1985):



Jos  $\text{NH}_4$  on typen lähteenä vapautuu vetyioneja, jolloin alkaliniteetti-arvo vähenee.  $\text{NO}_3^-$ -ionin assimilaatiolla on päinvastainen vaikutus.

Liuenneen hiilidioksidin sitoutuminen yhteyttämisreaktiossa vaikuttaa myös veden karbonaattisysteemin tasapainoon, jolloin sitoutuva hiilidioksidi pyrkii korvautumaan ilma-kehän hiilidioksidilla. Jos tasapainoa ei heti saavuteta on seurauksena pH:n nousu, koska  $\text{CO}_2$ :n kulumisen siirtää reaktioiden 10 ja 11 tasapainon<sup>2</sup> vasemmalle, jolloin vetyioni- ja bikarbonaattikonsentraatio laskee ja pH nousee. Veden karbonaattialkaliniteettiin reaktiolla ei ole vaikutusta, koska ionien pitoisuudet vähenevät yhtä paljon. Hiilidioksidin vapautuminen hajotusreaktioissa

vastaavasti alentaa veden pH:ta mutta ei vaikuta alkaliniteettiin. Veden alkaliniteetti ei näin ollen ole riippuvainen hiilidioksidin osapaineesta (Jansson ym. 1981, Stumm & Morgan 1981).

Järvien anaerobisissa alusvesissä ja sedimenttikerroksissa tapahtuu eräitä veden alkaliniteettia lisääviä prosesseja. Tärkeimpiä näistä ovat nitraatin ja sulfaatin (kaavat 18, 20) sekä raudan ja mangaanin pelkistyminen. Metaanikäyminen on anaerobisessa ympäristössä tärkein hajotusreaktio, mutta se ei vaikuta veden happo-emästasapainoon (Schindler 1985):



Happaman deposition seurauksena veden nitraatti- ja sulfaattipitoisuudet kasvavat. Kellyn ym. (1982) mukaan on mahdollista, että tämä aiheuttaa metaanikäymisen osittaisen korvautumisen nitraattia ja sulfaattia pelkistävillä prosesseilla, koska metaanikäyminen on pelkistäviin prosesseihin verrattuna energiataloudellisesti tehottomampi reaktio. Anaerobisen vaiheen kestosta ja ionien konsentraatioista riippuen prosesseilla voi olla alkaliniteettia kohottavava vaikutus.

Veden alkaliniteetin pysyvä nousu edellyttää, että pelkistyneet yhdisteet eivät hapetu uudelleen täyskiertojen aikana (jäävät esim. sedimenttiin). Mm. Fe- ja Mn-ionit hapettuvat tehokkaasti, ja näitä ioneja pelkistävien prosessien merkitys jää usein vain tilapäiseksi (Kelly ym. 1982).

Denitrifikaation vaikutus alkaliniteettiin on sen sijaan pysyvä, koska reaktiossa muodostuva  $\text{N}_2$ -kaasu voi poistua vedestä. Kenttäkokeissa on havaittu, että typpihapon lisäys järveen tehostaa denitrifikaatiota selvästi, ja prosessissa muodostuva alkaliniteetti neutraloi vetyionilisäyksen melkein kokonaan. Tällä reaktiolla on selvästi tehokkaampi neutraloiva vaikutus kuin sulfaatin pelkistyksellä. Näin ollen on mahdollista, että typpihapon happamoittava vaikutus on rikkihappoon verrattuna pienempi, ainakin vuodenaikoina jolloin mikrobiologinen toiminta on tehokasta (Schindler 1985).

Myös sulfaattia pelkistävien reaktioiden on todettu pysyvästi lisänneen järven puskurikapasiteettia (Kelly ym. 1982). Tämä johtuu rautasulfidien tehokkaasta saostumisesta järvisedimentteihin. Sulfaatin pelkistyminen on kenttäkokeissa lisännyt veden alkaliniteettia yli 11 ueq/l, mikä oli 60 % tutkimusjärven senhetkisestä puskurikapasiteetista (Schindler ym. 1980).

Järven sedimentillä on laboratoriokokeissa todettu varsin huomattava puskurivaikutus. Yli pH 4,5:n arvoilla tärkein puskurivaiva reaktio on sedimenttiin sitoutuneiden  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{Mg}^{2+}$ -ionien vaihtuminen veden  $\text{H}^+$ -ioneihin kationivaihtoreaktioissa. Tutkituissa järvissä sedimentin puskurikapasiteetti oli keskimäärin 1,3 kertaa suurempi kuin järiveden kokonaisalkaliniteetti (Oliver & Kelso 1983).



Schindlerin ym. (1986) tutkimassa kanadalaisessa metsäjärvessä alkaliniteettia on järven sisäisissä prosesseissa muodostunut keskimäärin 4,5 kertaa enemmän (118 meq) kuin terrestriellä valuma-alueella neliometriä kohti laskettuna. Järvessä "in-situ" alkaliniteettia ovat tuottaneet lähinnä sulfaatin (53 %) ja nitraatin (26 %) biologiset pelkistymisprosessit, ja sedimentin  $H^+$  - ja  $Ca^{2+}$  -ionien kationivaihtoreaktiot (30 %). Alkaliniteettia tuottavien pelkistävien prosessien johdosta pienet syvät suojaiset järvet, joissa alusvesi ajoittain on hapetonta, ovat ehkä vähemmän happamoitumisherkkiä kuin matalat järvet (Schindler ym. 1980). "In-situ" alkaliniteettia tuottavia reaktioita tapahtuu kuitenkin myös litoraalialueen anaerobisissa sedimenttikerroksissa. Anaerobinen hypolimnion ei siten ole tällaisten prosessien esiintymiselle ehdoton edellytys (Cook ym. 1986).

### 3.6 HAPPAMOITUMISELLE HERKKIEN VALUMA-ALUEIDEN LUONNEHDINTA

Vesistöjen happamoitumista on yleensä ilmennyt alueilla, joilla olosuhteet ovat epäsuotuisat happaman sateen neutraloimiseksi. Tällaisilla alueilla on siten eräitä yhteisiä piirteitä:

- Maa- ja kallioperän kyky neutraloida hapanta depositiota on huono. Kallioperä koostuu yleensä huonosti rapautuvista vähän vapaita karbonaatteja sisältävistä happamista kivilajeista. Maaperä on ohut tai puuttuu kokonaan, ja kalliopaljastumien osuus on suuri. Maaperä voi myös koostua karkeista lajittuneista aineksista (sora, hiekka, hieta), jolloin veden suotautumisnopeus on suuri ja maaperän puskuroiva vaikutus jää vähäiseksi. Esim. harjalualueilla sijaitsevat järvet ovat herkkiä happaman sateen vaikutuksille.

- Pintavalunnan osuus valunnasta on yleensä merkittävä. Huonosti vettä läpäisevä maaperä ja suuri valumaveden määrä aiheuttaa pintavalumia, jolloin veden vuorovaikutus maakerrostumien kanssa jää vähäiseksi. Valumahuippuja esiintyy varsinkin keväisin lumen sulamistulvan aikana, ja syksyllä rankkasateiden jälkeen.

- Valunnan kulkeutumisaika maaperässä on lyhyt ja järven vesimäärä pieni. Mitä nopeammin valuma virtaa maaperän läpi, sitä huonoimmin se neutraloituu. Läpivirtausjärvet ovat tästä syystä paremmin puskuroituja kuin muut järvi-tyypit (latvajärvet, suljetut järvet), koska valuma on ennen järveen tultuaan ollut kauemmin kosketuksissa neutraloivan maaperän kanssa. Pienissä järvissä vesimäärä on riittämätön laimentamaan happamia sulamisvesiä, jolloin järvessä ainakin ajoittain saattaa esiintyä alhaisia pH-arvoja (esim. Anon. 1982, Kämäri 1984).

## 4 TUTKIMUKSEN AINEISTO JA MENETELMÄT

### 4.1 KOHDEJÄRVIENTEN VALINTA

Tämä tutkimus tehtiin vesihallituksen vedenlaaturekisteriin kerätyn aineiston perusteella. Selvitystä varten rekisteriä täydennettiin seuraavien julkisen valvonnan alaisten tutkimuslaitosten aineistoilla: Espoon kaupungin vesi- ja viemärilaitoksen vesientutkimuslaboratorio, Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ja Saimaan vesiensuojeluyhdistys.

Aineiston karsintaa varten vedenlaaturekisteristä tulos-tettiin kaikkien niiden järvihavainopaikkojen tunnistetiedot, joista oli pH-havaintoja vuoden 1970 jälkeen. Tunnistetiedot lähetettiin vesipiirien vesitoimistoille, jotka karsivat havaintopaikoista jätevesien suoraan kuormittamat alueet. Samalla vesitoimistot valitsivat tietyn havaintopaikan edustamaan aina yhtä järvi-alueesta, sekä jakoivat altaat neljään kokoluokkaan:

1. pinta-ala < 10 ha
2. pinta-ala 10-99.9 ha
3. pinta-ala 100-499.9 ha
4. pinta-ala  $\geq$  500 ha

Vesitoimistojen tarkistamien koordinaattitiedostojen perusteella tehtiin vedenlaaturekisteristä uusi poiminta, ja näin saatua vedenlaatuaineistoa käytettiin varsinaisessa happamuustarkastelussa. Tutkimuksessa on käytetty ainoastaan pintavesituloksia (näytteenottosyvyys < 1.5 m).

### 4.2 AINEISTON KÄSITTELY

#### Aineiston muodostus

Järvien happamuuden selvittämiseen käytettiin vuosien 1975-1985 vedenlaatuaineistoa. Tulosten vertailukelpoisuuden parantamiseksi aineisto jaettiin havaintoajan-kohdan mukaan kahteen osa-aineistoon: kesä- ja talvijaksoon. Vuodenajan mukainen jaottelu perustui Kolkin (1966) julkaisemiin isotermikarttoihin, joissa on esitetty kesän ( $10^{\circ}\text{C}$  isotermin) keskimääräinen alkamisajankohta ja pituus ( $10^{\circ} \dots 10^{\circ}$ ) v. 1931-60. Kesän pituus vaihteli aineis-tossa P-koordinaatin mukaan seuraavasti:

P-koordinaatti	Aika
$\leq 692000$	25.5.-30.9.
$> 692000, \leq 724000$	5.6.-20.9.
$> 724000, \leq 758000$	15.6.-15.9.
$> 758000$	25.6.-5.9.

Muu osa vuotta edusti näin ollen "talvea". Tiedostossa saattoi tarkistuksesta huolimatta esiintyä tarkasteluun

sopimattomia järviä tai virheellisiä analyysituloksia, mistä syystä kohdejärvien vedenlaadulle asetettiin seuraavat vaatimukset:

$\gamma_{25}$  < 30 mS/m  
kok.P < 80 ug P/l ja kok.N < 1500 ug N/l

Aineiston tarkistuksen ja karsinnan jälkeen ehdot täyttäviä kohdejärviä oli 8915. Yksittäinen analyysitulos katsottiin virheelliseksi ja korvattiin puuttuvan tiedon merkillä mikäli:

alkaliniteetti > 3,0 mmol/l  
pH < 3,0, > 10,0  
kok.P > 120 ug P/l  
kok.N > 2500 ug N/l

Alueellisina jakoina on käytetty sekä yhdeksää hydrologista valuma-aluekokonaisuutta että näistä yhdistettyjä viittä suurempaa aluetta (liitetaulukot 1 ja 6). Kyseisillä alueilla sijaitsevien järvien kokonaislukumäärä ja kokojakauma on hiljattain selvitetty (Kuusisto 1985). Tutkimusalueiden sijainti käy ilmi kuvasta 11 ja liitekuvasta 9. Tuloksia laskettaessa on oletettu, että kaikki vedenlaaturekisterissä olevat järvet ovat pinta-alaltaan vähintään yhden hehtaarin kokoisia (0.01 km<sup>2</sup>). Hehtaarin kokoa on järvien vedenlaadun peruskartoituksissa pidetty ohjeellisena alarajana.

Tutkimusaineiston järvet olivat osaksi hyvin humuspitoisia ja siten heikkojen orgaanisten happojen johdosta luontaisesti happamia. Humuksen merkitystä vesistöjen happamoitumisherkkyydelle ei täysin tunneta, mutta orgaanisella aineksella on kuitenkin todettu olevan merkittävä puskurivaikutus koko pH-alueella (kts. kohta 3.52). Näin ollen humusjärvet ovat varsin todennäköisesti kirkkaita vesistöjä vastustuskykyisempiä happaman laskeuman vaikutuksille. Tästä syystä suoritettiin happamoitumisen riskialttiuden havainnollistamiseksi aineiston jako eri väri- ja kokoluokkiin. Aineistot jaettiin neljään väriluokkaan:

1. Väri < 50 (mg Pt/l)
2. Väri 50-99 (mg Pt/l)
3. Väri 100-199 (mg Pt/l)
4. Väri ≥200 (mg Pt/l)

Pienimpään väriluokkaan (väri < 50 mg Pt/l) kuuluvista järvistä käytetään jatkossa nimitystä "kirkkaat järvet". Aineiston käsittelyssä käytetyt jaot noudattavat soveltuvin osin Ruotsissa tehtyä happamoitumisselvitystä (Naturvårdsverket 1986).

#### Alueelliset jakaumat

Happamoitumisen alueellista levinneisyyttä ja voimakkuutta kuvataan esittämällä veden pH:n ja alkaliniteetin minimiarvojen jakautuminen järven kokoluokan suhteen käyttäen a) koko aineistoa b) kirkkaiden järvien aineistoa. Jakaumat laskettiin myös käyttäen c) pienten karujen, ja

karujen kirkkaiden järvien keskimääräisiä tuloksia (c-kohdan pienten kirkkkaiden järvien aineistoa käytettiin myös happamoitumisen kvantitatiivisiin arvioihin, vrt. s. 38). Lisäksi laskettiin pH:n ja alkaliniteetin minimin aikaiset vedenlaatumuuttujien alueelliset keskiarvot ja hajonnat sekä muuttujien väliset korrelaatiot.

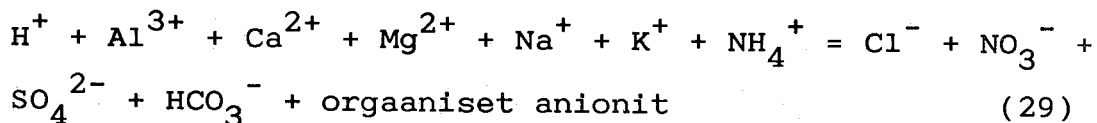
Pienten ( $< 1 \text{ km}^2$ ), kirkkaiden, happamoitumisherkkien (minimi-pH  $< 5,5$ , minimi-alkaliniteetti  $< 0,05$ ) järvien sijainti piirrettiin koordinaatin perusteella digitaaliselle karttapohjalle.

#### Happamoitumisen kvantitatiiviset arviot

Pienten kirkkaiden järvien happamoitumista pyrittiin arvioimaan kvantitatiivisesti soveltamalla kirjallisuudessa esitettyjä tilastollisia happamoitumismalleja.

Empiiriset happamoitumismallit perustuvat havaintoon, että happamoituminen on verrattavissa laajassa mittakavassa tapahtuvaan titraukseen, jossa veden alkaliniteetti vähenee happaman laskeuman vahvojen happojen titrauksen tuloksena. Veden alkaliniteetin oletetaan malleissa olevan peräisin kemiallisista rapautumisreaktioista ja biologisista prosesseista.

Empiiriset menetelmät perustuvat veden ionitasapainoon pääkationien välillä:



Osa liuenneesta aineksesta on merellistä alkuperää. Vedenlaatuhavaintojen merellinen alkuperä erotettiin olettamalla, että kaikki Cl-ionit ovat merivedestä peräisin, ja jokaisen ionin pitoisuudesta vähennettiin merellinen osuus suhteessa meriveden ionikoostumukseen. Tässä tutkimuksessa käytettiin Itämeren ionipitoisuuksia (kts. Voipio 1981).

$\text{NH}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , K- ja Na-ionien pitoisuudet ovat yleensä pieniä, eikä niitä mallitarkasteluissa oteta huomioon. Kirkkaissa vesissä myös orgaanisen anionin pitoisuus on pieni. Luonnontilaisessa ympäristössä ei esiinny taustapitoisuutta suurempia  $\text{SO}_4$ -pitoisuuksia, samoin H- ja Al-ionien pitoisuus on merkityksetön. Näin ollen kirkkaissa, oligotrofisissa, luonnontilaisissa vesistöissä voidaan muodostaa ei-merellistä alkuperää olevan kalsiumin ja magnesiumin ja bikarbonaatin välille seuraava yhteys:

$$\text{Alk}_0 = f \cdot (\text{Ca}^* + \text{Mg}^*) \quad (30)$$

Yhtälössä \* ilmaisee ei-merellistä alkuperää olevaa pitoisuutta. Funktio f saadaan empiirisesti laskemalla luonnontilaisten järvien Ca-, Mg- ja  $\text{HCO}_3$ -pitoisuuksien välinen lineaarinen regressioyhtälö. Funktion arvo vaihtelee ilmeisesti aluekohtaisesti, riippuen mm. natriumin, kaliumin ja sulfaatin pitoisuuksista (Wright 1983b).

Henriksen (1980) on 13 eri vedenlaatuaineiston perusteella esittänyt veden alkuperäisen alkaliniteetin ja ei-merellistä alkuperää olevan kalsiumin ja magnesiumin välille seuraavat yhtälöt:

$$\text{Alk}_0 = 0.93 (\text{Ca}^* + \text{Mg}^*) - 14 \quad (\text{ueq/l}) \quad (31)$$

$$\text{Alk}_0 = 0.91 (\text{Ca}^* + \text{Mg}^*) \quad (\text{ueq/l}) \quad (32)$$

$$\text{Alk}_0 = 1,23 \text{Ca}^* - 10 \quad (\text{ueq/l}) \quad (33)$$

Paras selityssaste tutkituille vedenlaatuaineistoille on saatu yhtälölle 31, mutta yhtälöt 32 ja 33 on arveltu olevan yleisemmin sovellettavissa muihin kartoitusaineistoihin.

Happaman deposition kasvu lisää järven veden sulfaattipitoisuutta, mikä aiheuttaa järven bikarbonaattipitoisuuden alenemista tai kationipitoisuuden ( $\text{Ca} + \text{Mg}$ ) kasvua, tai molempia (Henriksen 1980). Mikäli veden kationipitoisuus deposition johdosta on lisääntynyt, yhtälöt 31-33 yliarvioivat veden alkuperäistä alkaliniteettia. Henriksenin (1982) mukaan kationipitoisuudessa tapahtuvaa muutosta voidaan arvioida seuraavan suhteen avulla:

$$F = \frac{\Delta(\text{Ca}^* + \text{Mg}^*)}{\Delta \text{SO}_4^*} \quad (34)$$

,missä  $\Delta \text{SO}_4^*$  kuvaa ei-merellisen sulfaatin pitoisuudessa tapahtuvaa muutosta. F:n arvo vaihtelee valuma-aluekohtaisesti, mutta on todennäköisesti keskimäärin välillä 0-0.4 (Henriksen 1982, Wright 1983b). Ottamalla huomioon kationipitoisuudessa mahdollisesti tapahtuva lisäys, kaava 31 on saatu muotoon (Henriksen 1982):

$$\text{Alk}_0 = 0.93(\text{Ca}^* + \text{Mg}^*) - F(\text{SO}_4^* - \text{SO}_{4b}^*) - 14 \quad (\text{ueq/l}) \quad (35)$$

Yhtälössä  $\text{SO}_{4b}^*$  on ei-merellistä alkuperää olevan sulfaatin taustapitoisuus. Sulfaatin taustapitoisuutta voidaan karkeasti arvioida olettamalla, että se vastaa kationimäärää, jota ei sisällytetty empiirisiin happamoitumismalleihin (Wright 1983b):

$$\text{SO}_{4b}^* = 0.09 (\text{Ca}^* + \text{Mg}^*) + \text{Na}^* + \text{K}^* \quad (\text{ueq/l}) \quad (36)$$

Happamoitumista voidaan empiiristen mallien avulla arvioida kvantitatiivisesti kahdella eri tavalla (Henriksen 1980, Wright 1983b). Alkaliniteetin väheneminen kuvaa happamoitumista, joten kvantitatiivinen arvo happamoitumiselle saadaan vähentämällä nykyinen alkaliniteetti alkuperäisestä alkaliniteetista (esim.):

$$\Delta \text{Alk}(1) = \text{Alk}_0 - \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \quad (\text{ueq/l}) \quad (37)$$

Toinen arvo happamoitumiselle on taustapitoisuutta ylittävä sulfaattipitoisuus ( $\text{SO}_{4\text{net}}$ ):

$$\Delta \text{Alk}(2) = \text{SO}_{4\text{net}}^* = \text{SO}_4^* - \text{SO}_{4\text{b}}^* \quad (38)$$

Jos malleissa tehdyt oletukset pitävät paikkansa, kaavat 37 ja 38 antavat saman lopputuloksen.

Kämäri (1985) on johtanut yhtälön, jolla veden alkuperäinen alkaliniteetti voidaan arvioida nykyisen alkaliniteetin, sähkönjohtavuuden ja pH:n avulla. Alkuperäisen alkaliniteetin ja sähkönjohtavuuden välille on luonnontilaisille alueille johdettu seuraava teoreettinen yhteys:

$$\text{Alk}_0 = 97,5 \gamma_0^* - 19,2 \quad (39)$$

Alkuperäisestä sähkönjohtavuudesta ( $\gamma_0^*$ ) on vähennetty merellistä alkuperää olevan fraktion vaikutus sähkönjohtavuuteen. Happamoitumisen seurauksena veden vetyioni- ja emäskationipitoisuus nousee, ja sulfaatti korvaa bikarbonaatin tärkeimpänä anionina. Nämä tapahtumat vaikuttavat veden alkaliniteetti- ja sähkönjohtavuusarvoihin, jolloin veden laatu poikkeaa teoreettisesta suorasta (39). Happamoituneilla alueilla tapahtuva veden emäskationipitoisuuden nousu on otettu huomioon parametrin F avulla (kts. kaava 34). Alkuperäinen alkaliniteetti saadaan kaavasta 40:

$$\text{Alk}_0 = \text{Alk}(0,743F + 0,257) + (1-F)72,416 \gamma^* \cdot (3,438H^+ + 14,266)(1-F) \quad (\text{umol/l}) \quad (40)$$

Kvantitatiivinen arvo happamoitumiselle saadaan kaavasta 37.

Koska alumiinia oli analysoitu vain osasta järviä, happamoitumista arvioitiin tässä tutkimuksessa (yhtälön 38 lisäksi) kuitenkin vain vähentämällä mitattujen alkaliniteettiarvojen keskiarvo arvioidusta alkuperäisestä alkaliniteetistä:

$$\Delta \text{Alk} = \text{Alk}_0 - \text{Alk}_t \quad (41)$$

Hyvin happamissa järvissä, joissa bikarbonaattipuskuri on kulunut loppuun ja veden  $H^+$  - ja  $Al^{3+}$  -ionien pitoisuus on korkea, tulee happamoituminen näin aliarvioitua.

Tämän tutkimuksen alle 1 km<sup>2</sup>:n järvien alkuperäistä alkaliniteettia arvioitiin kaavoilla 31-33, 35 ja 40. Aineistona oli näiden järvien keskimääräinen vedenlaatu vuodesta 1975 alkaen. Rehevien ja ruskeavetisten vesien poistamiseksi keskimääräiselle vedenlaadulle asetettiin seuraavat kriteerit:

väri < 50 mg Pt/l  
kok. P < 30 ug P/l  
kok. N < 1000 ug N/l

## Happamoitumiskehitys

Vesihallinnossa on 1960-luvun alkupuolelta lähtien suoritettu pienten järvien peruskartoitusta. Happamoitumiskehityksen arvioimiseksi vesipiirien vesitoimistot ovat pyrkineet uudestaan tutkimaan ne järvet, joiden edellisestä havainnoinnista on kulunut vähintään kymmenen vuotta.

Tilastollista käsittelyä varten vedenlaatu tiedostosta poimittiin kaikki pienet järvet ( $< 1 \text{ km}^2$ ), jotka oli tutkittu 80-luvulla sekä vähintään kymmenen vuotta aikaisemmin. Kesä- ja talvihavaintoja tarkasteltiin erikseen. Jotta näytteenoton ajankohta ei liikaa poikkeaisi eri näytteenottokerroilla, asetettiin lisäksi kriteeri, jonka mukaan suurin sallittu näytteenottoajan poikkeama oli 21 päivää kevätkauden aikana, muina vuodenaikoina 30 päivää.

Koska poimintaehdot täyttävien järvien lukumäärä oli verraten pieni, alueellisessa tarkastelussa käytettiin vain kolmea osa-aluetta. Aineisto jaettiin järvihavaintopaikan pohjoiskoordinaatin mukaan seuraavasti:

pohjoiskoordinaatti	alue
$\leq 692000$	Etelä-Suomi
$> 692000, \leq 724000$	Keski-Suomi
$> 724000$	Pohjois-Suomi

Vedenlaatumuuttujien arvoja eri näytteenottokerroilla verrattiin parittaisella t-testillä (kts. Mäkinen 1974).

## 5 T U L O K S E T J A T U L O S T E N T A R K A S T E L U

### 5.1 ALUEELLINEN HAPPAMUUSTILANNE

#### 5.11 V e d e n l a a t u m u u t t u j i e n a l u e e l l i s e t k e s k i a r v o t j a h a j o n n a t

Happamoittavien yhdisteiden laskeumat ovat Etelä-Suomessa moninkertaiset Pohjois-Suomeen verrattuna. Järvien happamoitumisen kannalta "turvallinen" laskeumataso saavutetaan vasta Pohjois-Lapissa (kts. kohta 2.5). Herkkien järvien happamoituminen on näin ollen mitä ilmeisimmin laajojen alueiden ongelma.

Eri alueiden keskimääräisten pH-minimi-arvojen välillä esiintyi melko huomattavia eroja, kuten taulukosta 2 käy ilmi (aluejako on esitetty liitetaulukossa 1 ja kuvassa 11). Kesäjakson aikana esiintyi luonnollisesti keskimäärin korkeampia arvoja. Kesällä on myös tutkittu suhteellisesti enemmän isoja järviä (liitetaulukko 1). Keskiarvojen perusteella happamimmat alueet sijaitsivat Etelä-Suomen ja Pohjanmaan rannikkoalueilla ja Kokemäenjoen vesistöalueella (alueet 2, 4, 5). Pohjois-Suomessa keskimääräiset arvot olivat huomattavasti Etelä-Suomen arvoja korkeampia. Veden pH:n keskiarvo antaa kuitenkin pH-luvun logaritmisesta luonteesta takia hieman liian optimistisen kuvan järvien happamuusasteesta.

**Taulukko 2. Minimitilanteen aikaisen pH-arvon keskiarvo, keskihajonta, vaihteluväli ja keskiarvon keskivirhe eri tutkimusalueilla.**

Talvihavainnot						
Alue	N	$\bar{X}$	S	MIN	MAX	$S\bar{X}$
1	2584	6.05	0.57	3.40	7.60	0.01
2	463	5.89	0.66	4.00	7.70	0.03
3	1545	6.16	0.47	3.90	8.00	0.01
4	694	5.86	0.60	3.70	7.20	0.02
5	337	5.68	0.56	4.20	7.20	0.03
6	1372	5.97	0.51	4.30	7.80	0.01
7	306	6.20	0.55	4.10	7.20	0.03
8	476	6.44	0.44	4.60	7.66	0.02
9	331	6.63	0.41	4.44	7.50	0.02
Koko maa	8108	6.07	0.57	3.40	8.00	0.01

Kesähavainnot						
1	577	6.66	0.62	4.00	8.80	0.03
2	370	6.47	0.85	3.86	9.40	0.04
3	326	6.70	0.47	4.80	9.50	0.03
4	381	6.35	0.63	3.70	7.70	0.03
5	175	6.22	0.60	4.10	7.60	0.05
6	228	6.53	0.70	4.30	9.50	0.05
7	226	6.79	0.57	4.40	9.40	0.04
8	276	6.91	0.36	5.84	8.80	0.02
9	259	7.27	0.52	4.87	9.80	0.03
Koko maa	2818	6.65	0.67	3.70	9.80	0.01

Alhaisimmat pH-arvot esiintyivät yleensä pienissä järvissä (liitetaulukot 2 ja 3). Happamimmat pienjärvet sijaitsivat Etelä-Suomen rannikkoalueella ja Pohjanmaalla, missä pH-minimin keskiarvo oli sekä kesällä että talvella alle 6,0.

Talven pH-minimin aikaiset alkaliniteetin keskiarvot olivat Pohjois-Suomessa selvästi muita alueita korkeampia (taulukko 3). Kesähavainnoissa jakauma oli sen sijaan tasaisempi. Kuusamossa (alue 9) alkaliniteettiarvot olivat huomattavasti koko Suomen keskiarvon yläpuolella. Tällä alueella järvien keskimääräisesti korkea puskurikapasiteetti johtuu todennäköisesti maaperätekijöistä. Alueella esiintyy paikoitellen melko runsaasti helposti rapautuvia, emäksisiä kivilajeja, mm. dolomiittia (kts. Rankama 1964). Tämän alueen vesissä on havaittu runsaasti kalsiumia ja magnesiumia, vesien pH on ollut korkea ja väri alhainen (Myllymaa & Ylitolonen 1980). Vahvojen happojen laskeuma on lisäksi selvästi pienempi kuin Etelä-Suomessa.

Alhaisia alkaliniteettiarvoja esiintyi myös isoissa järvissä (liitetaulukot 4, 5). Ilmeisesti ääriarvot tulevat tiheämmästä havainnoinnista johtuen paremmin esille suurissa järvissä. On kuitenkin selvää, että useimmista järvistä puuttuu todellisen pH-minimin aikainen havainto.



Taulukko 3. Alkaliniteetin (mmol/l) keskiarvo, keskihajonta, vaihteluväli ja keskiarvon keskivirhe eri tutkimusalueilla pH-minimin tilanteen aikana.

Talvihavainnot						
Alue	N	$\bar{x}$	S	MIN	MAX	$S\bar{x}$
1	2307	0.15	0.15	0.00	1.29	0.00
2	335	0.15	0.17	0.00	1.42	0.01
3	1311	0.15	0.12	0.00	0.94	0.00
4	391	0.12	0.13	0.00	1.10	0.01
5	279	0.14	0.15	0.00	0.83	0.01
6	1320	0.16	0.18	0.00	1.89	0.01
7	264	0.23	0.20	0.00	1.49	0.01
8	240	0.22	0.19	0.00	1.63	0.01
9	300	0.56	0.42	0.00	2.06	0.02
Koko maa	6747	0.17	0.20	0.00	2.06	0.00

Kesähavainnot						
1	438	0.15	0.18	0.00	2.13	0.01
2	267	0.15	0.16	0.00	0.80	0.01
3	149	0.11	0.07	0.00	0.53	0.01
4	257	0.11	0.10	0.00	0.61	0.01
5	138	0.11	0.09	0.00	0.42	0.01
6	193	0.12	0.11	0.00	0.56	0.01
7	199	0.15	0.12	0.00	1.18	0.01
8	95	0.13	0.10	0.01	0.88	0.01
9	202	0.41	0.32	0.01	1.74	0.02
Koko maa	1938	0.16	0.18	0.00	2.13	0.00

Pienjärvien alkaliniteettiarvot olivat alhaisia suurimmassa osassa maata. Pienimmät arvot havaittiin, samoin kuin pH:n kohdalla, eteläisellä rannikkoalueella ( $x = 0,08$  mmol/l,  $n = 88$ ) ja Pohjanmaalla ( $x = 0,07$  mmol/l,  $n = 33$ ). Tuloksia vertaillaessa on huomattava, että näytteenoton tiheys on vaihdellut alueittain melkoisesti.

Sähkönjohtavuusarvot (minimi-pH:n tilanne) olivat suurimpia rannikkoalueilla ja Kuusamossa (taulukko 4). Eri kokoluokkiin kuuluvien järvien välillä ei esiintynyt systemaattista vaihtelua.

Minimi-pH:n aikaiset vedenlaatumuuttujen keskiarvot eivät suurissa järvissä poikenneet olennisesti vesihallinnon valtakunnallisten järvisyvänehavaintopaikkojen keskimääräisistä tuloksista. Poikkeuksena oli Pohjanmaan rannikko-alue (alue 5), missä järvien keskimääräinen väriarvo kuitenkin oli huomattavan korkea (liite-taulukko 7). Suuri humuspitoisuus on todennäköisesti vaikuttanut tämän alueen järvien happamuuteen. Suurvesistöissämme pintaveden keskimääräinen pH-arvo on vaihdellut 1977-79 maaliskuussa otettujen näytteiden perusteella aluettain välillä 6,4-6,7. Vastaava alkaliniteetin vaihtelu on ollut 0,12-0,25 mmol/l, ja sähkönjohtavuuden vaihtelu 4,9-8,1 mS/m (Vedenlaaturekisteri, järvisyväne-raportti 1965-79).

**Taulukko 4. Sähkönjohtavuuden (mS/m) keskiarvo, keskihajonta, vaihteluväli ja keskiarvon keskivirhe pH-minimin tilanteen aikana.**

Talvihavainnot						
Alue	N	$\bar{X}$	S	MIN	MAX	S $\bar{X}$
1	2580	5.02	2.94	0.90	29.90	0.06
2	461	7.49	4.85	2.30	30.00	0.23
3	1538	5.01	2.34	1.40	23.00	0.06
4	684	5.76	3.19	2.00	25.00	0.12
5	333	6.41	4.16	1.20	28.00	0.23
6	1366	3.34	2.22	0.90	24.50	0.06
7	305	4.17	2.50	1.20	19.00	0.14
8	469	4.09	2.64	1.00	24.00	0.12
9	331	6.85	4.43	1.20	25.00	0.24
Koko maa	8067	4.98	3.19	0.90	30.00	0.04

Kesähavainnot						
1	539	4.71	3.01	1.40	27.00	0.13
2	344	7.10	4.43	1.00	29.00	0.24
3	306	4.74	1.66	1.30	13.90	0.10
4	376	5.19	2.92	1.80	20.00	0.15
5	163	5.09	3.07	1.30	22.00	0.24
6	197	3.10	2.04	1.00	21.00	0.15
7	224	3.00	2.14	1.00	26.00	0.14
8	276	3.03	1.49	0.95	12.10	0.09
9	259	5.32	3.14	0.90	20.00	0.20
Koko maa	2684	4.74	3.13	0.90	29.00	0.06

Kirkkaiden kohdejärvien lukumäärä oli varsin pieni, joten alueellisissa vertailuissa päädyttiin tulosten luotettavuuden parantamiseksi käyttämään vain viittä suurta valuma-aluekokonaisuutta (liitetaulukko 6, alueiden sijainti käy ilmi liitekuvasta 9). Eri alueiden keskimääräisen minimi-pH:n ja minimi-alkaliniteetin välillä oli varsin suuria eroja. Alhaisimmat keskiarvot esiintyivät yleensä Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla (alueet 2 ja 3). Tutkittujen pienten kirkkaiden järvien lukumäärä oli kuitenkin varsinkin Pohjanmaan ja Pohjois-Suomen alueilla erittäin alhainen ja riittämätön minkäänlaisten johtopäätösten tekemiseen.

Pohjois-Suomessa (alue 5) 10-99,9 ha:n suuruisten kirkkaiden järvien keskimääräinen minimi-alkaliniteetti oli selvästi korkeampi kuin muilla alueilla. Korkeimmat sähkönjohtavuuksien keskiarvot esiintyivät pienimmissä järvissä (1-9,9 ha) Etelä-Suomessa ja isommissa järvissä (10-99,9 ha) Lounais- ja Pohjois-Suomessa.

Kämärin (1984) vesihallituksen vedenlaaturekisterin aineiston perusteella saamat tulokset kirkkaiden metsäjärvien keskimääräiseksi vedenlaaduksi olivat varsin samankaltaiset tämän tutkimuksen kirkkaiden järvien tuloksiin verrattuna. Kämärin (1984) mukaan Etelä-Suomen karujen kirkkaiden metsäjärvien pH on talvella ollut

keskimäärin 5,8, alkaliniteetti 0,12 mmol/l ja sähkönjohtavuus 5,5 mS/m. Kesätilanteessa vastaavat arvot olivat 6,4 (pH), 0,13 (alkaliniteetti), ja 5,4 (sähkönjohtavuus). Tämän tutkimuksen minimi-pH:n aikaiset tulokset olivat kuitenkin Kämärin esittämiin keskimääräisiin tuloksiin verrattuna alhaisemmat varsinkin Lounais-Suomen ja rannikkoalueiden pienjärvisissä.

Eräs syy korkeampiin sähkönjohtavuusarvoihin rannikkoalueiden järvisissä on Litorina-merivaiheen (n. 5000 eKr.) ulottuminen nykyisille Suomen- ja Pohjanlahden ranta-alueille (kts. Rankama 1964). Litorina-meren peittämällä alueella pienvesistöjen ionipitoisuuksien on havaittu ylittävän muun Etelä-Suomen alueella sijaitsevien pienten järvien ionipitoisuudet selvästi. Kämärin (1984) tutkimuksessa Litorina-alueen pienjärvien keskimääräiseksi sähkönjohtavuudeksi on todettu 11,5 mS/m, mikä ylittää selvästi tämän tutkimuksen rannikkoalueilla sijaitsevien pienjärvien tason (4,2-8,1 mS/m). Todennäköisesti Kämärin (1984) aineistoon oli valikoitunut suhteellisesti runsaammin Litorina-merivaiheen savialueilla sijaitsevia vesistöjä.

Kämärin (1984) aineistossa olivat Litorina-alueella sijaitsevat vesistöt paremmin puskuroituja kuin muun Etelä-Suomen alueella. Kämärin mukaan on luultavaa, että Litorina-vyöhykkeellä ilmenee järvien happamoitumisherkyyttä ainoastaan alueilla, joiden maaperä on muodostunut karkeista, löyhään kerrostuneista maalajitteista. Näiden maalajien huokosista ovat Litorina-meren aikaiset puskuroivat yhdisteet ilmeisesti jo aikojen kuluessa huuhtoutuneet pois.

Litorina-alueelta huuhtoutuvat rikkiyhdisteet ovat Etelä-Pohjanmaan alueen jokivesissä paikoitellen aiheuttaneet alhaisia pH-arvoja. Happamuuden lisääntymisen on todettu olevan yhteydessä mm. säätekijöiden ja ojitustoiminnan aiheuttamiin pohjavedenkorkeuden muutoksiin. Happamia sulfaattimaita esiintyy vain alavilla maa-alueilla (Tiitinen 1981). On mahdollista, että happamat sulfaattimaat ovat lisänneet Pohjanmaan alueella sijaitsevien järvien happamuutta myös tämän tutkimuksen aineistoissa. Pienten (1-99,9 ha) järvien keskimääräiset sähkönjohtavuusarvot eivät kuitenkaan olleet tällä alueella merkittävästi keskitason yläpuolella, mikä viittaisi Litorina-maiden melko vähäiseen vaikutukseen. Asian perusteellinen selvittäminen olisi edellyttänyt tarkempia tietoja maaperätekijöistä järvien valuma-alueilla. Tämän tutkimuksen puitteissa ei siihen kuitenkaan ollut mahdollisuuksia.

Alueellisen happamuustilanteen tulokset perustuvat lähinnä pH- ja alkaliniteettiminimin aikaisiin havaintoihin. Tästä syystä on todennäköistä, että tällaisissa ääritilanteissa mahdollisten satunnaisvirheiden, kuten virheelisen näytteenoton tai analysoinnin suhteellinen osuus on normaalia suurempi. Järven eliöstön kannalta ovat ääritilanteet kuitenkin kaikkein haitallisimpia. Tarkastelujakson pituuden (10 v) johdosta on ilmeistä, että näytteenoton ajankohta eri järvien välillä vaihtelee melko-

sesti. Aineiston hajanaisen luonteen vuoksi alueellisiin vertailuihin olisi näin ollen suhtauduttava varauksellisesti.

## 5.12 Orgaaninen aines ja happamuus

Orgaanisesta aineesta peräisin olevat heikot hapot voivat tunnetusti lisätä järvien happamuutta. Esim. Mannion ym. (1986) latvajärviin ja tekoaltaisiin kohdistuneissa tutkimuksissa havaittiin COD- ja pH-arvojen välillä selvä negatiivinen korrelaatio ( $r = -0,66$ ,  $n = 44$ ). Laskeuman vahvojen happojen ja luontaisesti esiintyvien heikkojen happojen osuus veden happamuuteen on kuitenkin vaikeasti erotettavissa.

Orgaanisen aineen määrää kuvaavien muuttujien (väri, COD) keskiarvot olivat tutkimusjärvissä korkeita. Väri-luvun keskiarvo oli talvihavainnoissa 103 mg Pt/l ( $n = 7870$ ) ja kesällä 75 mg Pt/l ( $n = 2595$ , liitetaulukko 7). Alueelliset erot olivat varsin huomattavat, keskimääräisesti korkeimmat väriarvot esiintyivät Pohjanmaan alueella (alue 5). Pohjois-Suomessa ja Etelä-Suomen rannikko-alueella järvet olivat keskimääräistä kirkkaampia, myös pienten järvien väriarvot olivat näillä alueilla alhaisempia (liitetaulukot 8, 9).

Väri-, pH-, ja COD-arvojen välisten korrelaatioiden perusteella (liitetaulukko 10) on ilmeistä, että orgaanisesta aineksesta peräisin olevat heikot hapot ovat eräissä tapauksissa lisänneet tämän tutkimuksen pienten (1-99,9 ha) järvien happamuutta. Korrelaatiokertoimet olivat eri alueilla ja vuodenaikoina melkein poikkeuksetta negatiiviset, mutta selitysaste vaihteli eri tutkimus-alueilla varsin laajasti. Tämä johtunee järvien humuspitoisuuksien suurista vaihteluista tutkimusalueiden sisällä, sekä myös eri alueiden välillä. Kirkkaiden happamien järvien esiintyminen on luonnollisesti heikentänyt korrelaatioita. Ruskeissa järvissä veden happamuuden, sekä värin ja COD:n välinen riippuvuus oli kuitenkin yleensä selvästi negatiivinen.

Alkaliniteettiarvojen riippuvuus väri- ja COD-arvoista oli koko pienjärviaineistossa heikompi kuin pH-arvojen, ja positiivisia arvoja esiintyi runsaammin (liitetaulukko 11). Järviaineistoissa esiintyvä järvien happamuuden ja orgaanisen aineen välinen negatiivinen riippuvuus vaikeuttaa alueellisen happamuustilanteen selvittämistä.

Pienten kirkkaiden järvien aineistossa ei sen sijaan ollut havaittavissa humushappojen happamuutta lisäävää vaikutusta. Veden pH:n ja alkaliniteetin sekä värin ja COD:n välinen riippuvuus oli enimmäkseen positiivinen (liitetaulukot 10 ja 11). Positiivinen riippuvuus oli monessa tapauksessa tilastollisesti merkitsevä, mikä viittaisi liuenneesta orgaanisesta aineesta peräisin olevan puskurikapasiteetin esiintymiseen (kts. kohta 3.52). Negatiiviset korrelaatiot esiintyivät yhtä poikkeusta lukuunottamatta Pohjois-Suomen alueella. On mahdollista, että heikkojen orgaanisten happojen pH:ta

alentava vaikutus korostuu tämän alueen kirkkaissa järvissä, koska happaman deposition määrä on maan keskitason alapuolella. Selityksasteet olivat kuitenkin niin alhaiset, että tästä ei voitane tehdä päätelmiä. Myös Kämärin (1984) happamoitumistutkimuksessa saatiin heikkojen orgaanisten happojen puskurivaikutusta indikoivia tuloksia.

Orgaanisen aineen vähäisen merkityksen vuoksi tämän tutkimuksen pienissä kirkkaissa kohdejärvissä esiintyneet alhaiset pH- ja alkaliniteettiarvot aiheutuivat siten todennäköisesti useimmissa tapauksissa laskeuman vahvoista hapoista. Kirkkaiden järvien alueelliset pH- ja alkaliniteettitulokset ovat tästä syystä paremmin vertailukelpoisia. Tutkittujen kirkkaiden pienjärvien alhainen lukumäärä vähentää kuitenkin tulosten luotettavuutta.

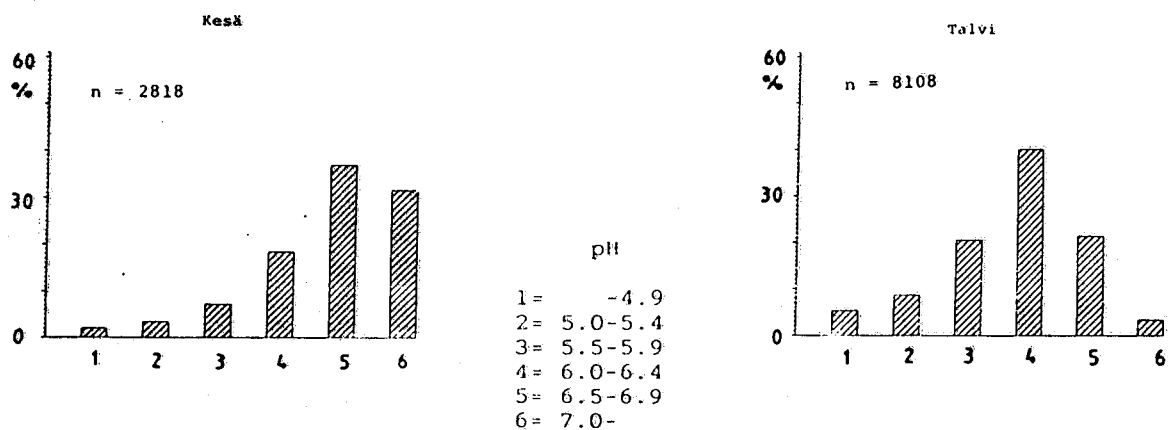
### 5.13 Alkaliniteetin ja pH:n alueelliset jakaumat

Happamoitumisuhan kannalta on alkaliniteetin alarajaksi annettu arvoja 0,05-0,2 mmol/l (Pätilä 1984). Arvo 0,05 mmol/l lienee kuitenkin liian alhainen, koska Etelä-Suomessa ja -Skandinaviassa sijaitsevien järvien on todettu happamoituneen keskimäärin jopa yli 0,1 mmol/l (kts. Kämäri 1985). Myös tämän tutkimuksen tulokset viittasivat samankaltaiseen happamoitumishistoriaan (kohta 5.3).

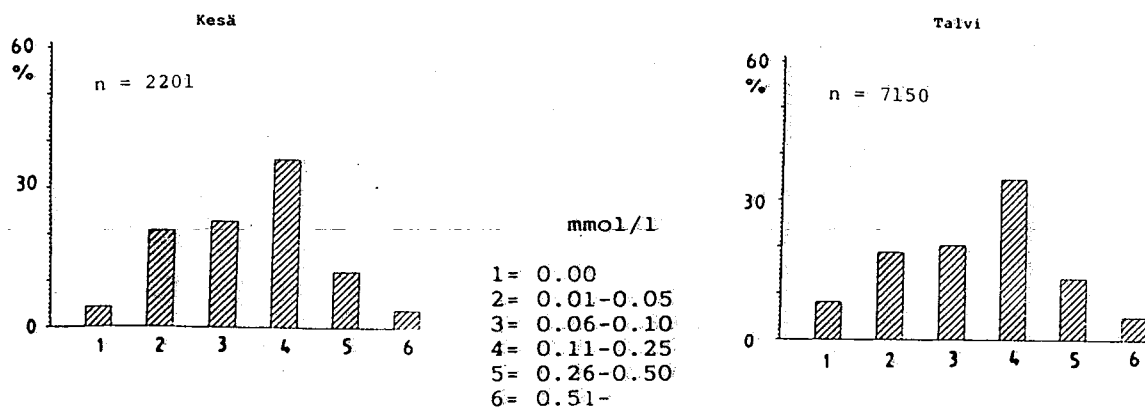
Heikosti puskuroiduissa vesissä pH-arvot vaihtelevat suuresti, eikä pH-mittaus siten anna kovin luotettavaa kuvaa happamoitumisen vaiheesta happamoitumiskehityksen alkuaikoina. Ruotsalaisissa tutkimuksissa on kuitenkin käytetty pH-luokitusta, jonka mukaan järvi katsotaan kohtalaisesti happamoituneeksi jos pH-arvo vuoden aikana ainakin ajoittain on alle 5,5. Voimakkaasti happamoituneissa järvissä pH on pysyvästi n. 4,5, ja myös kesäkauden aikana alle 5,0 (Anon. 1982). Malmerin (1975) mukaan pH-arvon tulisi kesällä olla vähintään 6,2 ja talvella 5,7-5,8, jotta tilannetta voitaisiin pitää tyydyttävänä. Ruskeisiin humusjärviin tällainen happamuusluokitus ei ole käyttökelpoinen.

Talvihavaintojen perusteella 14,1 % kaikista tutkituista järvistä kuului kahteen happamimpaan pH-luokkaan (pH-minimin arvo < 5,5) (kuva 9). Kesällä vastaava luku oli 5,6 %. Alkaliniteetin minimin jakaumassa oli talvihavaintojen perusteella 26,9 %:ssa järvistä ollut alkaliniteettiarvo välillä 0,00-0,05 mmol/l, vastaava kesäaikainen luku oli 25,1 % (kuva 10). On huomattava, että pH- ja alkaliniteettijakaumat eivät varmuudella ole keskenään vertailukelpoiset, koska poimittu järvi joukko ei kokonaisuudessaan ole sama.

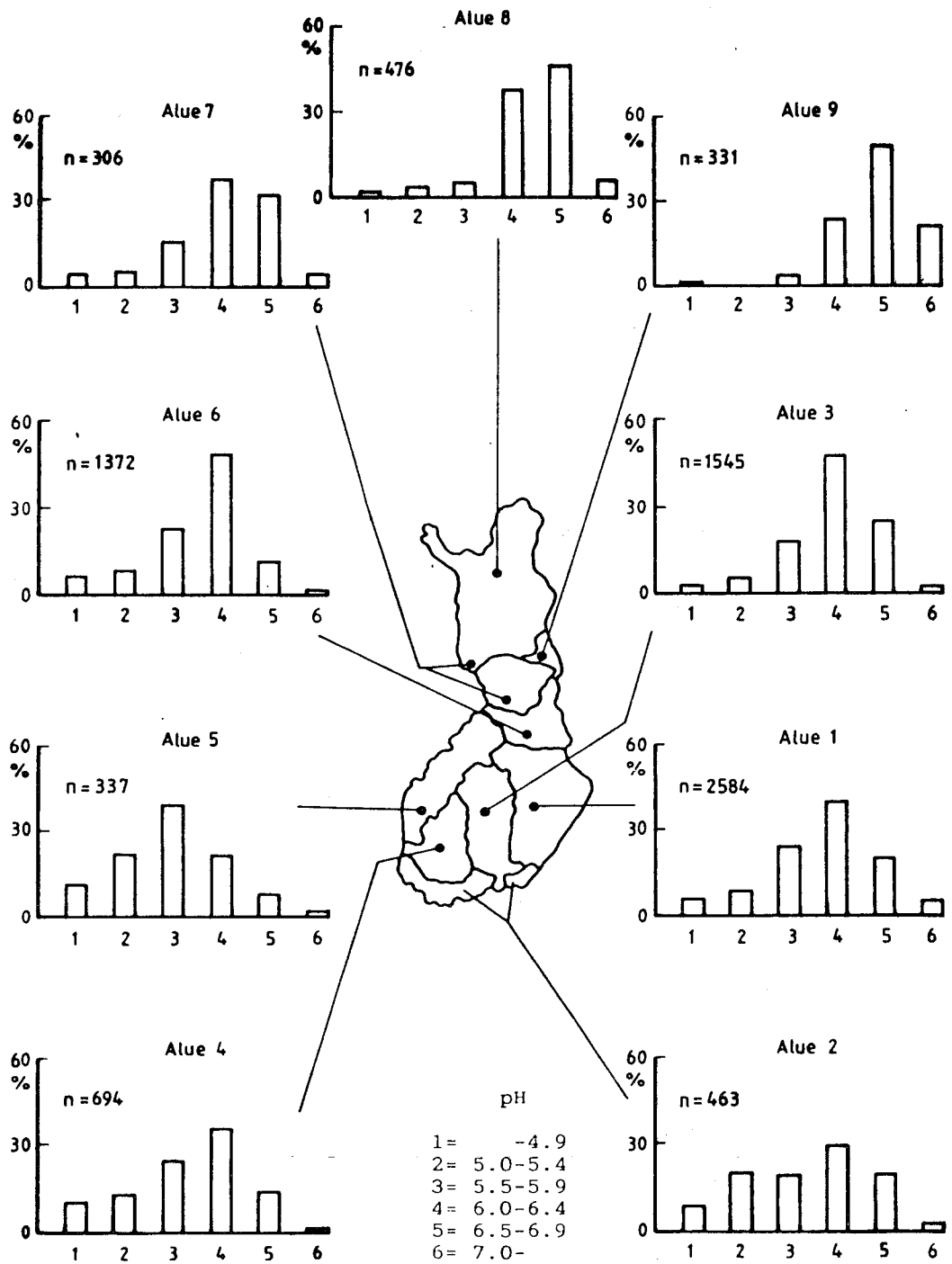
Kun minimi-pH:n jakaumat laadittiin erikseen yhdeksälle osa-alueelle havaittiin, että jakaumien välillä esiintyi varsin suuria alueellisia eroja (kuvat 11-12, liitekuvat 1-4). Happamia järviä oli suhteellisesti eniten Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla (kuvat 11 ja 12). Näillä alueilla kuului talvihavaintojen perusteella 23-32 % järvistä



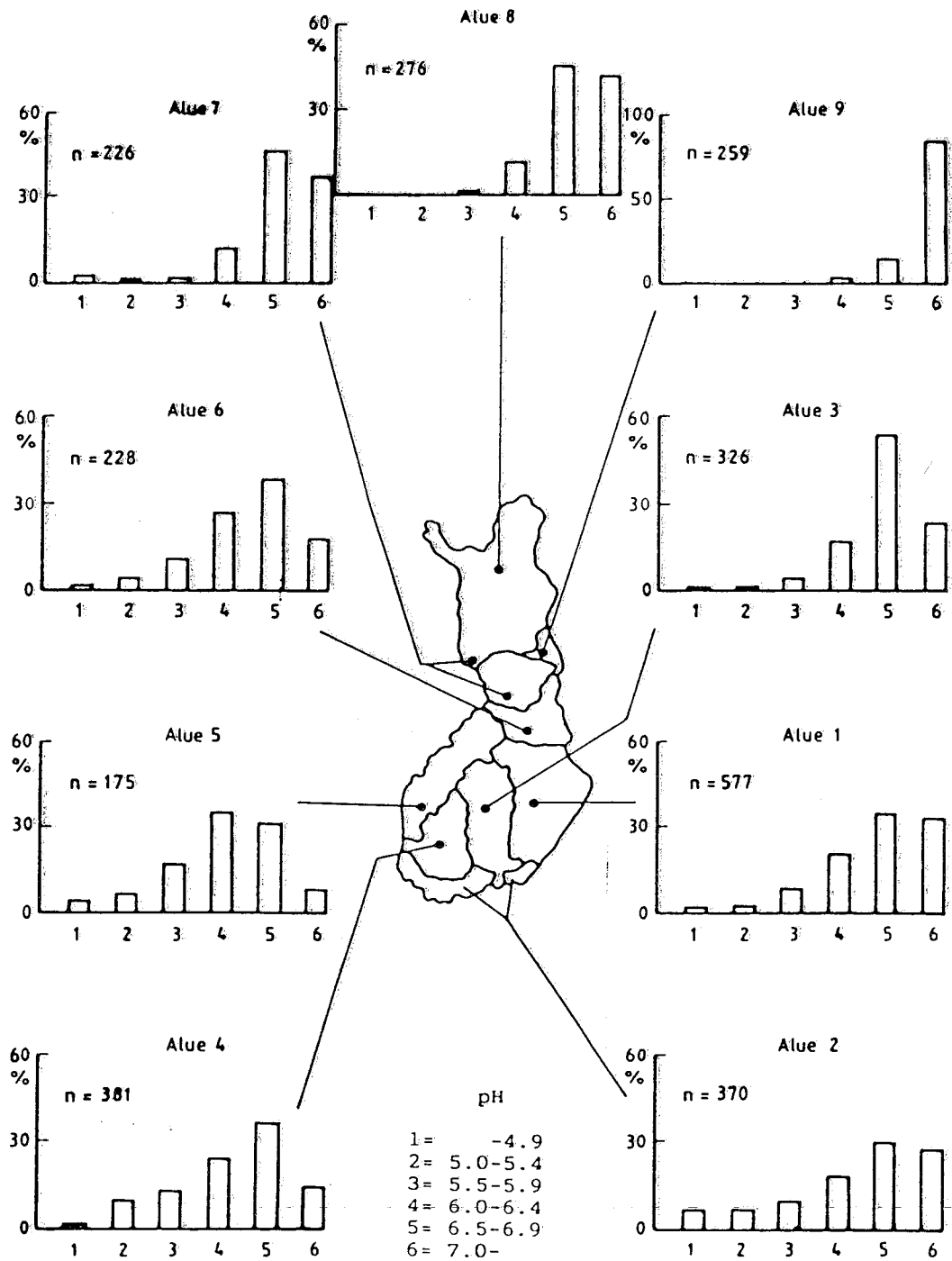
Kuva 9. Tutkimusjärvien pH-minimin jakauma talvi- ja kesäjaksen aikana.



Kuva 10. Tutkimusjärvien alkaliniteettiminimin jakauma talvi- ja kesäjaksen aikana.



Kuva 11. Järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.



Kuva 12. Järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjakson aikana.



kahteen happamimpaan luokkaan ( $\text{pH} < 5,5$ ), kesällä vastaavat osuudet vaihtelivat välillä 11-13 %.

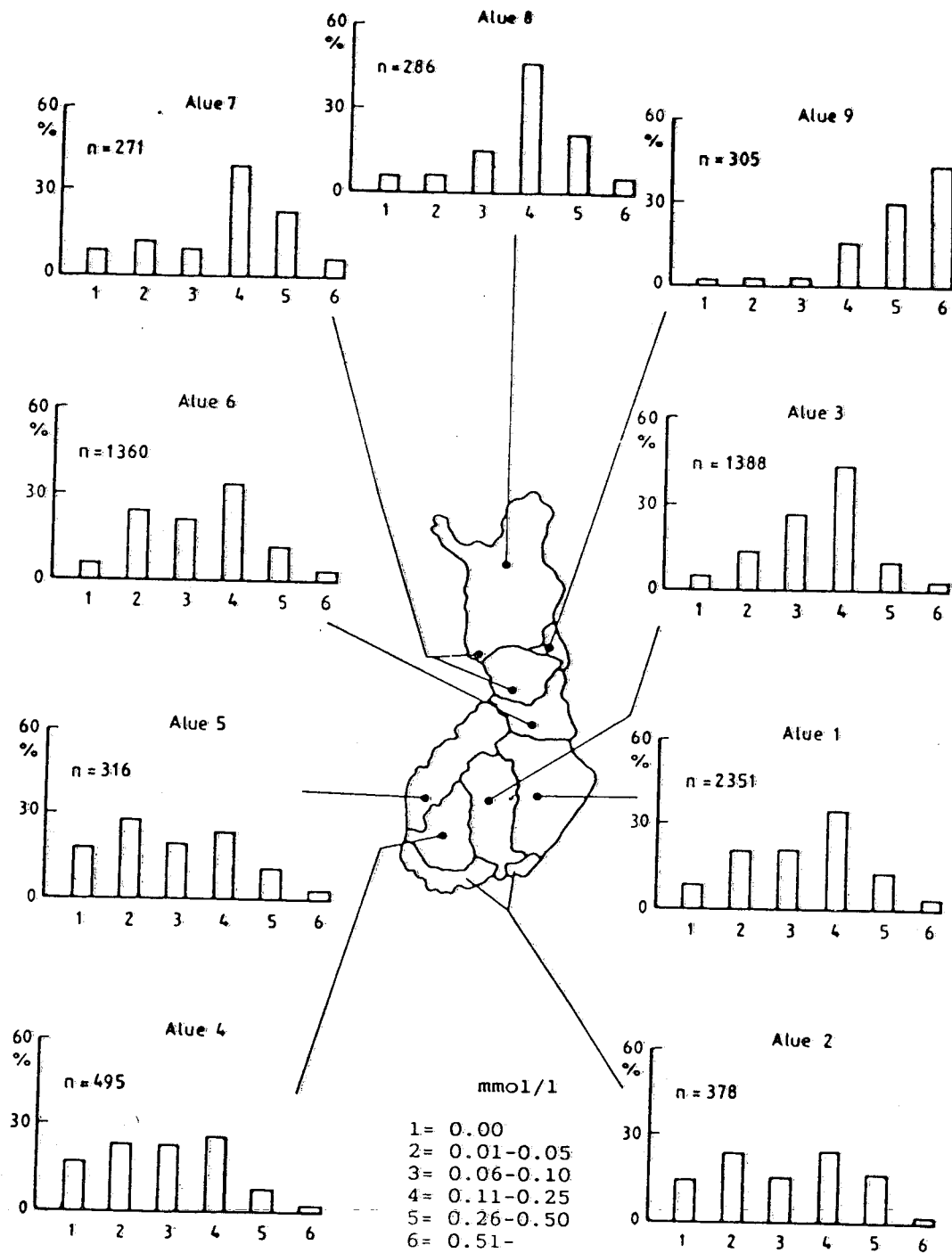
Suurissa järvissä alhaiset pH-arvot olivat harvinaisia. Happamin pH-luokka ( $\text{pH} < 5,0$ ) koostuikin talven aikaisten pH-minimien perusteella lähes täydellisesti alle sadan hehtaarin järvistä. Suhteellisesti runsaimmin happamia pienjärvitä (1-9,9 ha) sijaitsi Etelä-Suomen rannikko-alueella (alue 2). Tällä alueella kahteen happamimpaan luokkaan ( $\text{pH} < 5,5$ ) kuului talvella 54 % ja kesällä 40 % järvistä (liitekuvat 1, 2). Myös Pohjois-Suomessa oli melko happamia pienjärvitä. Hieman isommat järvet (10-99,9 ha) olivat suhteellisesti vähemmän happamia (liitekuvat 3, 4). Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla kuului talvella 22-30 % tutkituista järvistä kahteen happamimpaan pH-luokkaan ( $\text{pH} < 5,5$ ), kesäaikana vastaavasti 4,4-15 %.

Alkaliniteetin minimin alueelliset jakaumat olivat luonnollisesti samansuuntaiset pH-jakaumien kanssa. Suhteellisesti eniten alhaisia alkaliniteettiarvoja esiintyi Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla (kuvat 13, 14). Näillä alueilla 39-45 % järvistä kuului talvihavaintojen perusteella kahteen alhaisempaan alkaliniteettiluokkaan (0,00-0,05 mmol/l). Kesällä vastaavat luvut olivat 34-37 %. Kuusamon alueella (alue 9) havaittiin lähes yksinomaan korkeita alkaliniteettiarvoja.

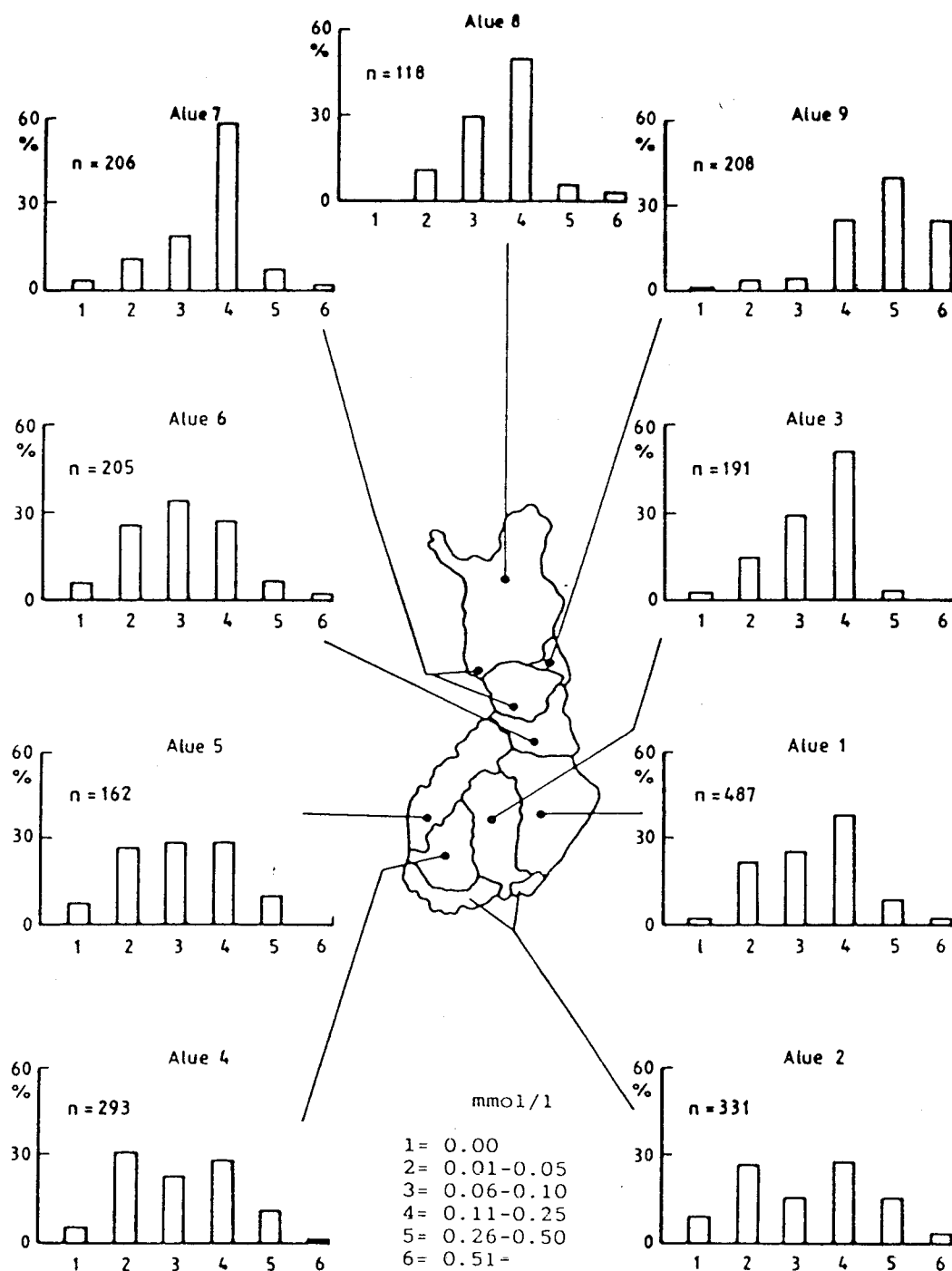
Pienimmät järvet (1-9,9 ha) olivat pääsääntöisesti huonosti puskuroituja (liitekuvat 5, 6). Etelä-Suomen rannikko-alueella (alue 2) alkaliniteetin luokkiin 0,00-0,05 mmol/l kuului talvi- ja kesähavaintojen perusteella jopa 66 % järvistä. Hieman suuremmissa järvissä (10-99,9 ha) alhaisia alkaliniteetin arvoja esiintyi vähemmän (liitekuvat 7, 8). Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla (alueet 2, 4 ja 5) kuului kuitenkin talvella 36-41 % ja kesällä 31-44 % järvistä alkaliniteetin luokkiin 0,00-0,05 mmol/l.

Alkaliniteetti- ja pH-minimien jakaumien perusteella olivat tämän tutkimuksen pienet järvet siten ainakin ajoittain hyvin happamia ja huonosti puskuroituja, ja varsin suuri osa järvistä sijoittui huonosti happamointumista sietävien järvien luokkaan. Liuenneen orgaanisen aineen ja happaman deposition vaikutus järven happamuustilanteeseen on kuitenkin näissä aineistoissa vaikeasti erotettavissa.

Pienissä (1-9,9 ha) kirkkaissa järvissä, joissa orgaanisen aineen aiheuttama happamuus lienee vähäinen, esiintyi alhaisia pH-arvoja eri puolilla maata (liitekuva 9). Lounais-Suomessa 43 % järvistä kuului talven pH-minimitilanteen aikana kahteen happamimpaan luokkaan ( $\text{pH} < 5,5$ ), kesällä vastaavasti 41 %. Pohjois-Suomessa (alue 5) vastaava arvo oli talvihavaintojen perusteella 18 %. Kesällä ei tällä alueella ole havaintoja alle pH 6:n arvoista. Järvet olivat koko maassa myös hyvin heikosti puskuroituja (liitekuva 10). Kuitenkin eritoten Pohjanmaalla ja Pohjois-Suomessa (alueet 3 ja 5) pienten kirkkaiden kohdejärvien lukumäärä oli riittämätön johtopäätösten tekemiseksi.



Kuva 13. Järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.



Kuva 14. Järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjakson aikana.

Hieman isommissa (10-99,9 ha) kirkkaissa järvissä pH-arvot olivat jonkin verran korkeampia (liitekuva 11). Lounais-Suomessa esiintyi 15 %:ssa tutkituista järvistä alle 5,5:n pH-arvoja talvitilanteessa, ja kesällä vastaa-vasti 9 %:ssa. Tähän kokoluokkaan kuuluvat järvet olivat myös paremmin puskuroituja (liitekuva 12). Lounais-Suomessa (alue 2) yli 40 % järvistä kuului kuitenkin koko vuoden aikana kahteen alimpaan alkaliniteetin luokkaan (0.00-0.05 mmol/l). Pohjois-Suomessa (alue 5) vastaavat luvut olivat talvihavainnoissa 5 % ja kesähavainnoissa 4,8 %. Osa tutkimusjärvistä sijaitsi tällä alueella kuitenkin Kuusamossa, missä maaperän happaman deposition puskurointikyky kuten todettua lienee paikoitellen poikkeuksellisen korkea. Tutkimuksessa saadut tulokset eivät siten varmuudella edusta koko Pohjois-Suomen alueen tilannetta.

Järvien happamuudessa on eri tutkimuksissa havaittu varsin suuria alueellisia eroja (taulukot 5 ja 6). Tuloksia vertailtaessa on kuitenkin otettava huomioon, että tutkimuksissa on käytetty erilaisia otantamenetelmiä ja järvien valintakriteerejä. Alueilla, joilla sadeveden keskimääräinen pH on alle kriittisenä pidetyn pH-arvon 4,6, esiintyy kuitenkin huomattavasti runsaammin happamia järviä verrattuna vähemmän hapanta depositiota ( $\text{pH} > 4,6$ ) saaviin alueisiin.

Etelä-Suomeen järvien pH-jakaumissa oli havaittavissa samanlaisia muutoksia kuin muilla hapanta laskeumaa saavilla alueilla. Hyvin happamien järvien ryhmä ( $\text{pH} < 5,0$ ) oli kuitenkin selvästi pienempi kuin esim. Etelä-Norjan ja Länsi-Ruotsin voimakkaimmin happamoituneilla alueilla, vaikka tämän tutkimuksen tulokset oli laskettu myös pH:n minimi-tilanteen perusteella. Pienten (1-99,9 ha) karujen, sekä kirkkaiden ja karujen järvien keskimääräisten pH-arvojen jakaumat eivät oleellisesti poikenneet minimi-tilanteen aikaisista havainnoista.

Tutkimustuloksia alueellisista alkaliniteetin jakaumista oli vähemmän käytettävissä, mutta tulokset olivat samansuuntaiset kuin pH-jakaumien kohdalla (taulukko 6). Pohjois-Suomen pienten kirkkaiden järvien alhaisen puskurikapasiteetin syy, ja todellinen happamuustaso, tulisi selvittää.

#### 5.14 H a p p a m o i t u n e i d e n j a h a p p a m o i t u m i s h e r k k i e n j ä r v i e n k o k o n a i s l u k u m ä ä r ä

Happaman deposition johdosta selvästi happamoituneiden järvien osuuden arvioiminen on tutkimusaineiston hajanaisen luonteen vuoksi vaikeata. Hyvin pienten (1-9,9 ha) kirkkaiden kohdejärvien lukumäärä lienee jokseenkin edustava ainoastaan tutkimusalueilla 1 (Itä- ja Kaakkois-Suomi), 2 (Lounais-Suomi) ja 4 (lähinnä Oulun ja Kainuun vesipiirien alueet). Bikarbonaattipuskurinsa täysin menettäneiden (alkaliniteetti = 0.00 mmol/l), todennäköisesti selvästi happamoituneiden kirkkaiden järvien osuus

TAULUKKO 5. Alueellisissa happamoitumistutkimuksissa havaittuja järvien pH-jakaumia (%)

	n	pH			Huom.	Viite
		< 5	5-6	> 6		
Alueita, joilla sadeveden pH < 4,6 ( $\bar{x}$ )						
Länsi-Ruotsi	314	36	21	71		1
Etelä-Ruotsi	51	2	20	78		1
Etelä-Norja	155	18	38	44		1
Etelä-Norja	719	64	33	3		1
Tanska	14	29	57	14		1
Skotlanti	72	26	36	38		1
La Cloche Mountains (Kanada)	152	28	34	38		1
Sudbury (Kanada)	150	13	15	72		1
Adirondack Mountains (USA)	849	25	30	45		1
New England (USA)	226	8	21	71		1
Pohjois-Espoo (Suomen etelärannikko), kesä	52	35 <sup>a)</sup>	29 <sup>b)</sup>	36 <sup>c)</sup>		2
Suomen etelärannikko (alue 2), talvi	463	8	40 <sup>d)</sup>	52 <sup>e)</sup>	A	3
- " - " , kesä	370	7	16	77	A	3
Kokemäenjoen vesistöalue (alue 4), talvi	694	10	38	52	A	3
- " - " , kesä	381	2	23	75	A	3
Lounais-Suomi (alue 2), kirkk. järvet, 1-9 ha, talvi	54	17	46	37	A	3
- " - " , " , 10-99 ha, talvi	190	4	30	66	A	3
- " - " , " , 1-9 ha, kesä	64	20	38	42	A	3
- " - " , " , 10-99 ha, kesä	144	3	18	79	A	3
- " - " , kirkk., karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	250	6	29	65	B	3
- " - " , karut järvet, 1-99 ha $\bar{x}$	678	5	37	58	B	3
Alueita, joilla sadeveden pH > 4,6 ( $\bar{x}$ )						
Pohjois-Norja	77	0	13	87		1
Wisconsin (USA)	265	0	6	94		1
Minnesota (USA)	85	0	0	100		1
Pohjois-Suomi (alue 8), talvi	476	2	8 <sup>d)</sup>	90 <sup>e)</sup>	A	3
- " - " , kesä	276	0	1	99	A	3
Pohjois-Suomi (alue 5), kirkk. järvet, 1-9 ha, talvi	37	3	22	75	A	3
- " - " , " , 10-99 ha, talvi	287	1	2	97	A	3
- " - " , " , 1-9 ha, kesä	12	0	0	100	A	3
- " - " , " , 10-99 ha, kesä	209	0,5	0	99,5	A	3
- " - " , kirkk., karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	286	1	4	95	B	3
- " - " , karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	513	1	5	94	B	3

a) pH  $\leq$  5,0 1) Haines & Akielaszek 1983

b) " 5,1 - 5,6 2) Pättilä 1984

c) " &gt; 5,6 3) Tämä tutkimus

d) " 5,0 - 5,9

e) "  $\geq$  6,0

A) pH-minimin aikainen havainto

B) Järven keskimääräinen pH-arvo koko vuoden aikana

TAULUKKO 6. Alueellisissa happamoitumistutkimuksissa havaittuja järvien alkaliniteettijakaumia (%)

	n	Alkaliniteetti $\mu\text{eq/l}$ $\leq 20$	21-100	101-200	$> 201$	Huom.	Viite
Alueita, joilla sadeveden pH < 4,6 ( $\bar{x}$ )							
Etelä-Norja	62	3	11	2	84		1
Tanska	14	86	14	0	0		1
Lounais-Ruotsi 1-9 ha, talvi		70 <sup>a)</sup>					2
- " - 10-99 ha, talvi		55 <sup>a)</sup>					2
New England (Kanada)	226	23	18	12	47		1
Nova Scotia (Kanada)	21	71	24	0	5		1
Ontario (Kanada)	600	-	16 <sup>b)</sup>	32 <sup>c)</sup>	52		1
Adirondack Mountains (USA)	692	41	25	18	16		1
Kiskonjoen vesistöalue (Suomen etelärannikko), kesä	86	35 <sup>d)</sup>	23 <sup>e)</sup>	12 <sup>f)</sup>	30		3
Suomen etelärannikko (alue 2), talvi	376	24	31	20	25	A	4
- " - " , kesä	331	20	33	19	28	A	4
Kokemäenjoen vesistöalue (alue 4), talvi	495	27	37	21	15	A	4
- " - " , kesä	293	18	42	23	17	A	4
Lounais-Suomi (alue 2), kirkk. järvet, 1-9 ha, talvi	44	34	36	14	16	A	4
- " - " " , 10-99 ha, talvi	143	25	36	20	19	A	4
- " - " " , 1-9 ha, kesä	58	40	40	9	11	A	4
- " - " " , 10-99 ha, kesä	137	24	37	17	22	A	4
- " - " , kirkk., karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	250	24	38	19	19	B	4
- " - " , karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	678	13	37	32	18	B	4
Alueita, joilla sadeveden pH > 4,6 ( $\bar{x}$ )							
Wisconsin (USA)	265	-	15 <sup>g)</sup>	17	68		1
Minnesota (USA)	85	0	22	26	52		1
Pohjois-Suomi (alue 8), talvi	286	8	19	39	34	A	4
- " - " , kesä	118	4	36	45	15	A	4
Pohjois-Suomi (alue 5) kirkk. järvet, 1-9 ha, talvi	16	44	25	13	18	A	4
- " - " " , 10-99 ha, talvi	240	3	8	19	70	A	4
- " - " " , 10-99 ha, kesä	145	3	6	10	81	A	4
- " - " , kirkk., karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	286	5	9	19	67	B	4
- " - " , karut järvet, 1-99 ha, $\bar{x}$	513	4	11	20	65	B	4

a) = 0  $\mu\text{eq/l}$ b)  $\leq 50$  "

c) 51-200 " 1) Haines &amp; Akielaszek 1983

d)  $< 50$  " 2) Johansson & Nyberg 1981

e) 50-90 " 3) Isotalo 1984

f) 100-190 " 4) Tämä tutkimus

g)  $\leq 100$  "

A) Alkaliniteettiminimin aikainen havainto

B) Järven keskimääräinen alkaliniteettiarvo koko vuoden aikana

oli alkaliniteetin minimin tilanteessa näillä alueilla seuraava (vrt. liitekuvat 10 ja 12):

	talvi		kesä	
	1-9 ha	10-99 ha	1-9 ha	10-99 ha
alue 1	23%	4%	13%	7%
alue 2	32%	13%	12%	12%
alue 4	18%	7%	29%	8%

Pohjois-Suomessa (alue 5) vastaava osuus oli 10-99 ha:n järvissä kesällä 0.7 %, ja talvella 2 %. Kämärin (1984) tutkimuksessa selvästi happamoituneiden karujen kirkkaiden metsäjärvien osuus oli Etelä-Suomen aineistossa n. 15 %.

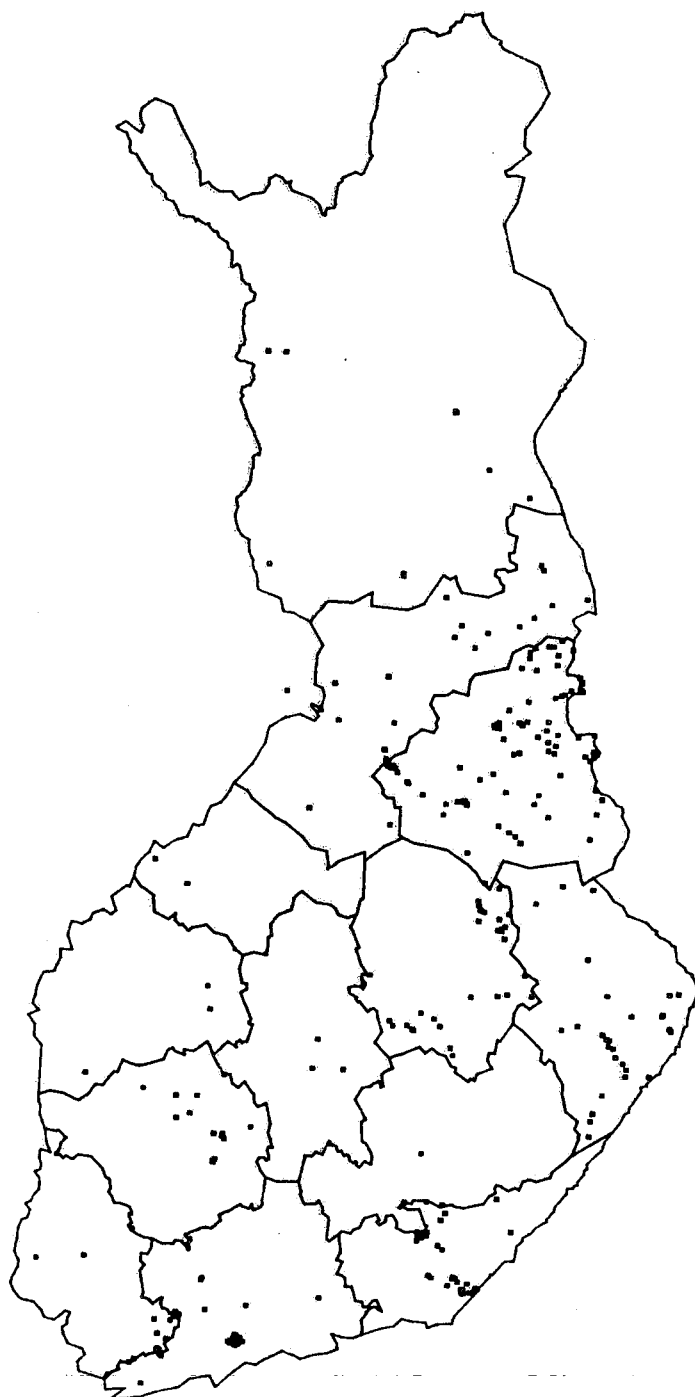
Veden pH:n ja alkaliniteetin minimien jakaumien avulla oli mahdollista saada hyvin karkea arvio happamoituneiden ja happamoitumisherkkien järvien lukumäärästä. Olettamalla, että tutkittujen järvien vedenlaatu sekä värin että puskurikapasiteetin suhteen vastasi alueen todellista jakaumaa, happamoituneiden ja happamoitumisherkkien järvien lukumäärä voitiin laskea kokonaislukumäärän, kirkkaiden järvien prosenttiosuuden, ja kirkkaiden happamien järvien prosenttiosuuden avulla. Koska pieniä kirkkaita järviä on tutkittu suhteellisesti vähiten lukumääräarviot ovat luonnollisesti vain suuntaa antavia.

Kaikkein pienimpiä (1-9,9 ha) kirkkaita happamoitumisherkkiä (alkaliniteetti  $\leq 0.05$  mmol/l, pH  $< 5.5$ ) järviä on tulosten perusteella koko maassa todennäköisesti n. 1000-5000, laskutavasta ja vuodenajasta riippuen. Toiseen kokoluokkaan (10-99,9 ha) kuuluvia kirkkaita järviä, joissa ainakin ajoittain esiintyy vastaavia alhaisia pH- ja alkaliniteettiarvoja, on arviolta noin 700-900 kpl. Alle pH 5,5:n arvoja esiintyy kuitenkin vain noin 160-300 tämän kokoluokan järvessä.

## 5.2 HAPPAMOITUMISHERKKIEN JÄRVIEN SIJAINTI

Järvien happamoitumista on eri tutkimuksissa yleensä ilmennyt alueilla missä geokemialliset olosuhteet ovat epäsuotuisat happaman laskeuman neutraloinnille (mm. Hendrey ym. 1980, Wright 1983a). Maaperän tekstuurin on havaittu olevan Etelä-Suomen karujen pienvesistöjen happamoitumisherkyyden tärkein selittäjä (Kämäri 1984).

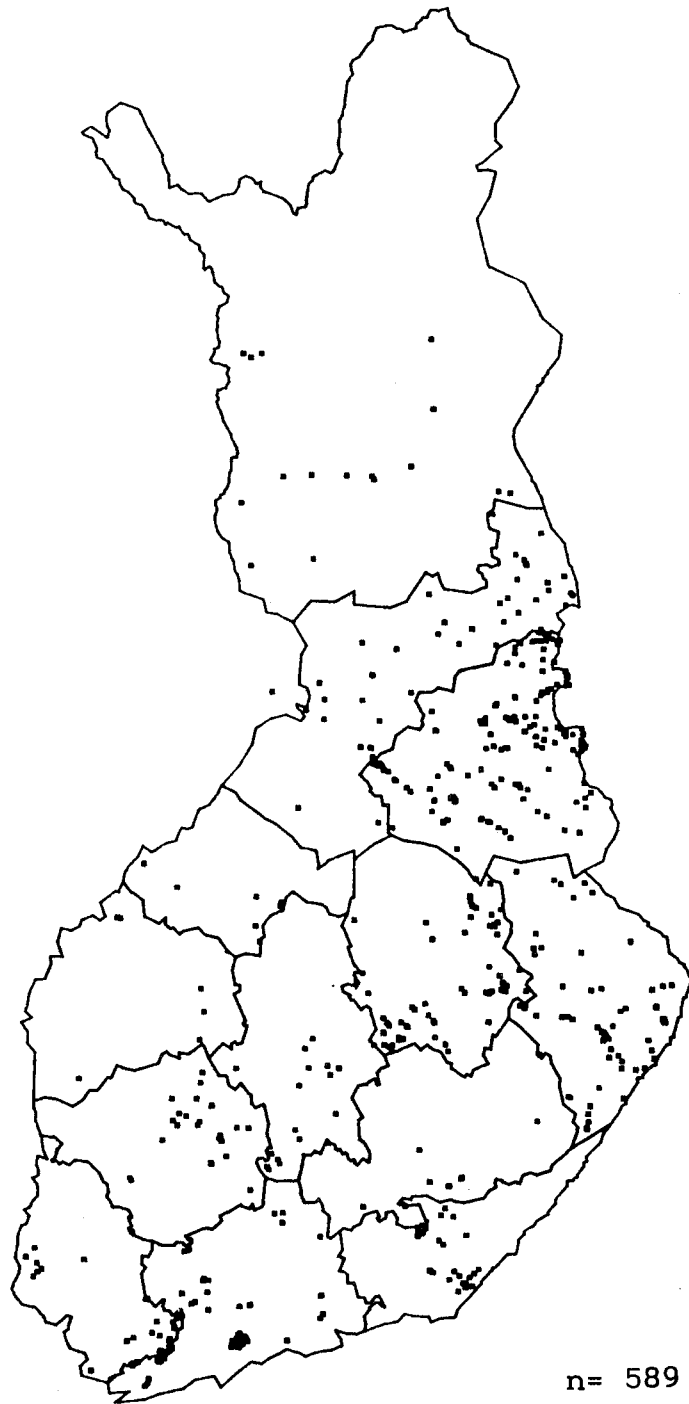
Tutkittujen pienten, kirkkaiden, happamoituneiden ja happamoitumisherkkien järvien sijainti käy ilmi kuvista 15 ja 16. Happamia pienjärviä esiintyy lähes koko maassa, Pohjois-Suomesta on tosin vain muutamia havaintoja. Järvien sijainnissa on Etelä-Suomessa varsin selvää alueellisuutta. Ainakin seuraavat happamoitumiselle herkäät alueet ovat erotettavissa: 1) Miehikkälän ylängön alue Suomen kaakkoisnurkassa. 2) Salpausselkien vyöhykkeessä oleva Savitaipaleen alue Mikkelin eteläpuolella. 3) Pohjois-Espoon ja Vihdin alue. 4) Tenholan ja Kiskon alue. 5) Tampereen pohjoispuolinen alue.



n= 311

Kuva 15. 1-99,9 ha "kirkkaat" (väri < 50) järvet, joissa pH:n minimi on ollut < 5,5. Kartassa on esitetty myös vesipiirien rajat.





Kuva 16. 1-99,9 ha "kirkkaat" (väri < 50) järvet, joissa alkaliniteetin minimi on ollut  $-0,05$  mmol/l. Kartassa on esitetty myös vesipiirien rajat.

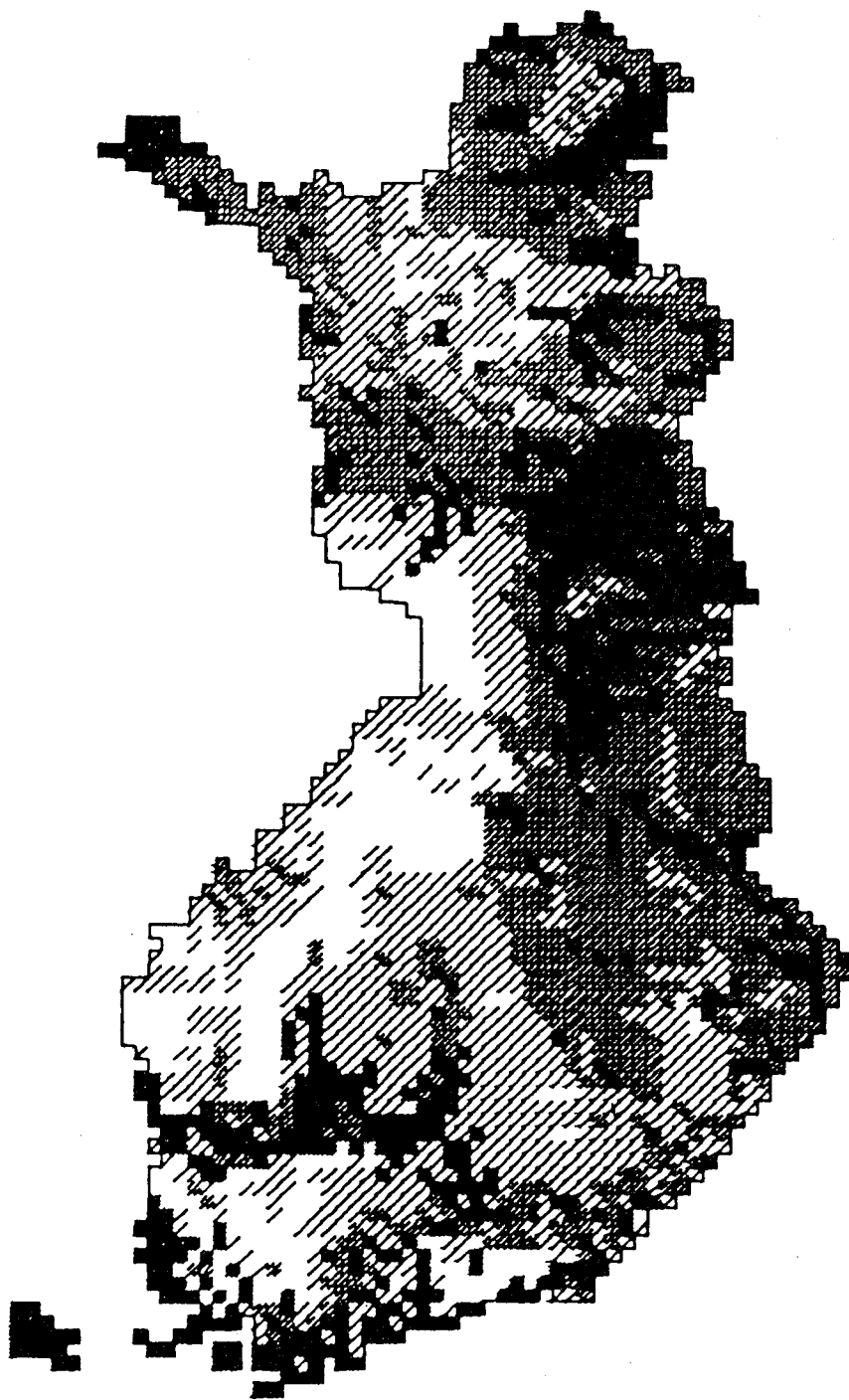
Kuopion , Pohjois-Karjalan ja Kainuun vesipiirien alueilla on runsaasti havaintoja happamista pienjärivistä. Näillä alueilla on kuitenkin suoritettu laajoja pienten järvien peruskartoituksia, mikä luonnollisesti vaikuttaa happamien järvien lukumäärään otoksessa. Myös näillä alueilla on kuitenkin havaittavissa alueellisia tihentymiä mm. Joensuun ja Kiteen välisellä harjalueella, Rokuan alueella Oulunjärven luoteispuolella, ja itärajan tuntumassa Kainuun vesipiirin alueella.

Kämäri (1986) on esittänyt tietokoneavusteisen menetelmän, jonka avulla hän tulosti kartan pintavesien suhteellisen happamoitumisherkyyden alueellisesta jakaantumisesta Suomessa (kuva 17). Menetelmä perustuu karttatietoon 10 x 10 km karttaruutujen kivilajeista, maaperän ominaisuuksista, valumasta sekä maanpinnan korkokuvasta. Voidaan havaita, että tämän tutkimuksen pienet kirkkaat happamat järvet pääosin sijaitsevat herkkyydkartan mukaan happamoitumisherkillä alueilla. Pohjois-Suomessa ei esiinny kovin runsaasti happamia järviä, vaikka siellä on arvioitu olevan laajoja pintavesien happamoitumiselle herkkiä alueita. Todennäköisesti deposition taso on ollut niin alhainen, että laaja-alaista happamoitumista ei alueen potentiaalisesta herkkyydestä huolimatta ole tapahtunut. Pohjois-Suomessa on kuitenkin tutkittujen järvien suhteellinen osuus kokonaismäärästä myös alhainen.

### 5.3 HAPPAMOITUMISEN KVANTITATIIVISET ARVIOT

Empiiristen happamoitumismallien soveltaminen edellyttää emäskationien tai sulfaattipitoisuuksien analyysituloksia. Nämä yhdisteet eivät ole aiemmin kuuluneet peruskartoituksissa rutiininomaisesti analysoitaviin vedenlaatumuutuksiin, joten kohdejärvien lukumäärä on jäänyt varsin pieneksi.

Henriksenin (1980) yhtälön (31) perusteella lähes kaikki Etelä-Suomen kirkkaat pienvesistöt, joista emäskationit on analysoitu, ovat menettäneet osan alkuperäisestä alkaliniteetistaan (kuva 18, alueet 1, 2). Pohjoisemmilla alueilla (4, 5) happamoitumista on havaittavissa vain muutamien järvien kohdalla. On myös ilmeistä, että tällä mallilla saatiin Pohjois-Suomessa (alue 5) liian alhaisia arvoja alkuperäiselle alkaliniteetille, koska mitattu alkaliniteetti ylittää arvioidun pitoisuuden monessa tapauksessa. \*Tällä\* alueella alkaliniteetin ja emäskationien ( $\text{Ca} + \text{Mg}$ ) välinen regressioyhtälö ei kuitenkaan poikennut kovin paljon Henriksenin esittämästä alkuperäisen alkaliniteetin yhtälöstä (31). Oregon läpi kulkeva lineaarinen regressioyhtälö sai \*tällä\* alueella arvon: alkaliniteetti =  $0,97 (\text{Ca} + \text{Mg})$  ( $r^2 = 0,95$ ,  $n = 177$ ). Suoran kulmakerroin on siten hieman suurempi kuin Henriksenin yhtälössä. Skandinavian ja Pohjois-Amerikan luonnontilaisten järviolueiden aineistoissa on tämän regressiosuoran kulmakerroin yleensä vaihdellut välillä 0,8 - 1,1 ja y-akselin leikkauskohta välillä - 75 - 24 (Wright 1983b). Pohjois-Suomen tutkimusalueen järviä voidaan siten tämän perusteella pitää keskimäärin varsin luonnontilaisina.



Kuva 17. Pintavesien suhteellisen happamoitumisherkkyyden alueellinen jakauma. Herkimmät alueet on esitetty tummina. Herkkyysluokitus perustuu tietoon karttaruutujen kivilajeista, maaperän ominaisuuksista, valumasta sekä maanpinnan korkokuvasta (Kämäri 1986).

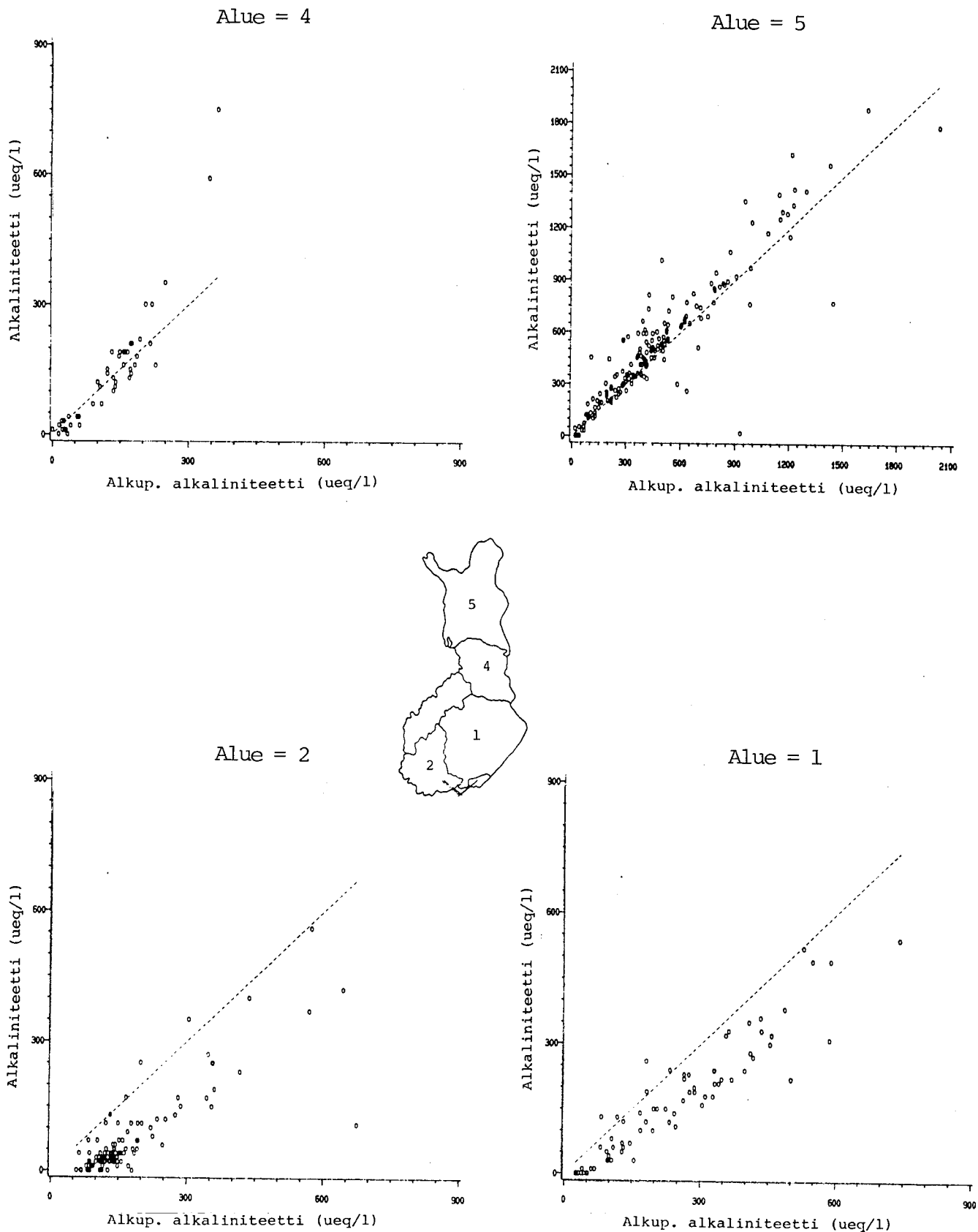
Kämärin (1985) sähkönjohtavuuteen perustuvalla yhtälöllä (40) saatiin samaa järviaineistoa käyttäen edellisenkaltaisia tuloksia (kuva 19). Pohjois-Suomessa (alue 5) arvioidun ja mitatun alkaliniteetin välinen hajonta on kuitenkin Henriksenin malliin verrattuna pienempi. Koska Kämärin yhtälön soveltaminen ei edellytä emäskationien analyysituloksia, järvien happamoitumista voitiin arvioida myös huomattavasti isommalla järviaineistolla (taulukko 7).

Eri yhtälöillä saatiin Etelä-Suomessa (alueet 1, 2) samansuuntaisia kvantitatiivisia arvoja happamoitumiselle (taulukko 7). Tulosten perusteella järvet olivat näillä alueilla happamoituneet keskimäärin 51-98 ueq/l (alue 1) ja 52-144 ueq/l (alue 2). Pohjoisimmilla alueilla tulosten välinen hajonta oli suurempi. Negatiiviset tulokset johtuvat siitä, että mitattu alkaliniteetti on keskimäärin ollut suurempi kuin mallien avulla laskettu alkuperäinen alkaliniteetti. Varsinkin arvioimalla alkuperäinen alkaliniteetti pelkästään Ca-pitoisuuksien avulla alkuperäiselle arvolle saatiin liian pieniä tuloksia. Tässä empiirisessä mallissa tehdyt oletukset eivät siten ilmeisesti ainakaan Pohjois-Suomen olosuhteissa täysin pidä paikkaansa. Eri mallien tulosten perusteella on kuitenkin selvää, että järvien happamoituminen on Pohjois-Suomessa ollut selvästi vähäisempää kuin eteläisemmällä tutkimusalueilla.

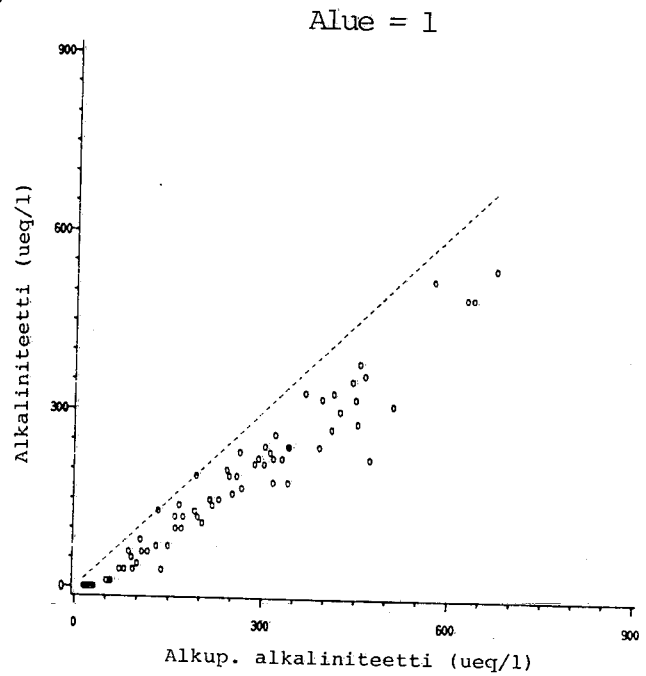
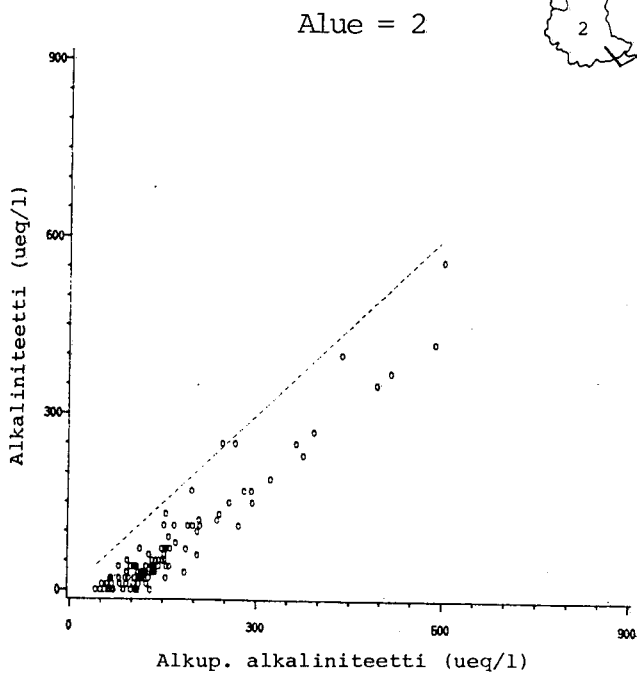
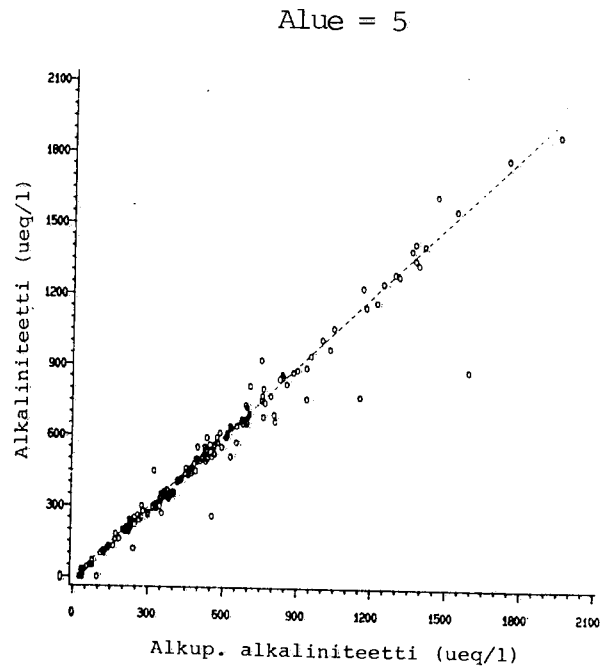
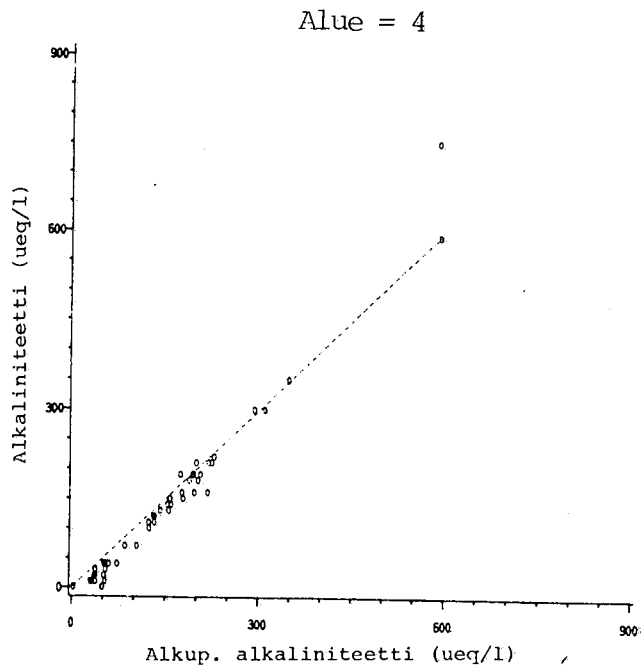
Alueellisia vertailua tehtäessä on otettava huomioon, että emäskationeja on varsinkin Etelä-Suomen alueilla analysoitu enimmäkseen happamoitumisen seurantaprojekteihin kuuluvista karuista metsäjärvistä. Happaman deposition vaikutus lienee siten alueen koko järviyoudossa todellisuudessa keskimäärin edellä esitettyä vähäisempi. Kämärin (1985) yhtälön (40) avulla lasketut isomman järviyoudon tulokset eivät kuitenkaan olleet oleellisesti pienempiä. Pohjois-Suomen tutkimusalueen järvistä huomattava osa sijaitsee Kuusamon alueella, missä maaperän puskurikapasiteetti lienee paikotellen poikkeuksellisen korkea. Tulokset eivät siten varmuudella ole vertailukelpoiset koko Pohjois-Suomen alueella.

Tämän tutkimuksen tulokset olivat aikaisempien arvioiden kanssa samansuuntaiset (taulukko 8). Voidaan havaita, että happaman deposition vaikutus näyttää Suomessa olleen kvantitatiivisesti samaa suuruusluokkaa kuin muualla Pohjoismaissa.

Happamoitumiselle on voitu esittää myös selkeä annos-vaste riippuvuus. Kuvassa 20 on esitetty happaman deposition (annos) vaikutus järvien keskimääräiseen pH-arvoon eri herkkyytasoilla (järviveden Ca + Mg-pitoisuus). Tämän tutkimuksen aineistona käytettiin viiden eri suuruista laskeumatasa edustavien järvialueiden keskimääräisiä vedenlaatu-arvoja. Tuloksia on verrattu Dicksonin (1985) esittämiin ruotsalaisen aineiston perusteella piirrettyihin annos-vaste riippuvuuksiin.



Kuva 18. Eri tutkimusalueilla sijaitsevien, 1-99,9 ha kirkkaiden karujen järvien keskimääräinen alkaliniteetti verrattuna Henriksenin (1980) yhtälön avulla arvioitun alkuperäiseen alkaliniteettiin ( $alk_0 = 0,93 (Ca^{*} + Mg^{*}) - 14$ ).



Kuva 19. Eri tutkimusalueilla sijaitsevien 1-99,9 ha kirkkaiden karujen järvien keskimääräinen alkaliniteetti verrattuna Kämärin (1985) yhtälön avulla arvioituun alkuperäiseen alkaliniteettiin (yhtälö 40).

TAULUKKO 7. Pienten (1-99,9 ha) kirkkaiden, karujen järvien keskimääräinen happamoituminen (keq/l) tutkimusalueilla eri menetelmillä arvioituna

Tutkimus- alue	Vesistöalue (+rannikkoalue)	Yhtälö 31 (Henriksen 1980)	Yhtälö 32 (Henriksen 1980)	Yhtälö 33 (Henriksen 1980)	Yhtälö 35 (Henriksen 1982)	Yhtälö 35 (Henriksen 1982)	Yhtälö 38 (Wright 1983 b)	Yhtälö 40 (Kämäri 1985)	Yhtälö 40 (Kämäri 1985)	Yhtälö 40 (Kämäri 1985)	Yhtälö 40 (Kämäri 1985)
		F = 0,2		F = 0,4		F = 0,2		F = 0,4		F = 0,2	
1	1 - 4 14	n 73 x 76 s ±7	73 85 ±7	73 60 ±9	73 64 ±6	73 51 ±6	73 63 ±7	73 98 ±7	73 74 ±6	664 98 ±3	664 74 ±2
2	5 - 13 15 - 35	n 112 x 101 s ±6	112 111 ±6	112 83 ±5	108 76 ±6	108 52 ±6	108 122 ±4	110 114 ±4	110 86 ±3	249 144 ±7	249 108 ±5
3	36 - 58	n 4 x 45 s ±12	4 57 ±11	4 36 ±7	4 33 ±13	4 21 ±14	4 61 ±11	4 73 ±15	4 54 ±11	28 95 ±27	28 71 ±20
4	59 - 64 66	n 48 x -16 s ±11	48 -5 ±11	48 -24 ±9	35 -13 ±8	35 -18 ±9	35 31 ±4	48 16 ±6	48 12 ±4	397 23 ±2	397 17 ±2
5	65 67 - 74	n 177 x -48 s ±11	177 -45 ±11	177 -110 ±12	114 -70 ±11	114 -75 ±11	114 24 ±6	177 26 ±7	177 20 ±6	286 29 ±5	286 22 ±4

Taulukko 8. Arvioita järvien keskimääräisestä happamointumisesta ( $\mu\text{mol/l}$ ) muutamilta alueilta Suomessa, Ruotsissa ja Norjassa.

Järvialue	Menetelmä A		Menetelmä B		Menetelmä C		Viite
	n	( $\mu\text{mol/l}$ )	n	( $\mu\text{mol/l}$ )	n	( $\mu\text{mol/l}$ )	
Happamoituneita alueita							
Etelä-Ruotsi	90	108	90	148			1
Etelä-Norja	616	51	616	45			1
Etelä-Suomi					141	50	2
Suomen etelärannikko	28	101	28	97	28	95	2
Itä- ja Kaakkois-Suomi (alue 1)	73	85	73	63	664	74	3
Lounais-Suomi (alue 2)	112	111	108	122	249	108	3
Vertailualueita							
Luoteis-Norja	49	16	49	16			1
Pohjois-Norja	26	7	26	33			1
Kuusamo (Suomi)	70	25			70	16	2
Pohjois-Suomi (alue 5)	177	- 45	114	24	286	22	3

A = Emäskationimenetelmä, yhtälö 32 (Henniksen 1980)

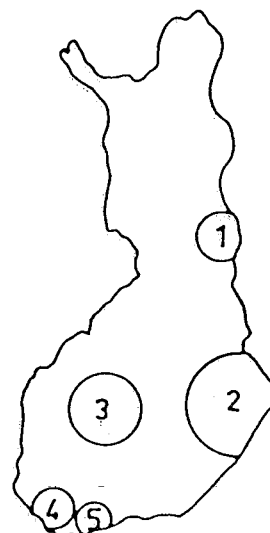
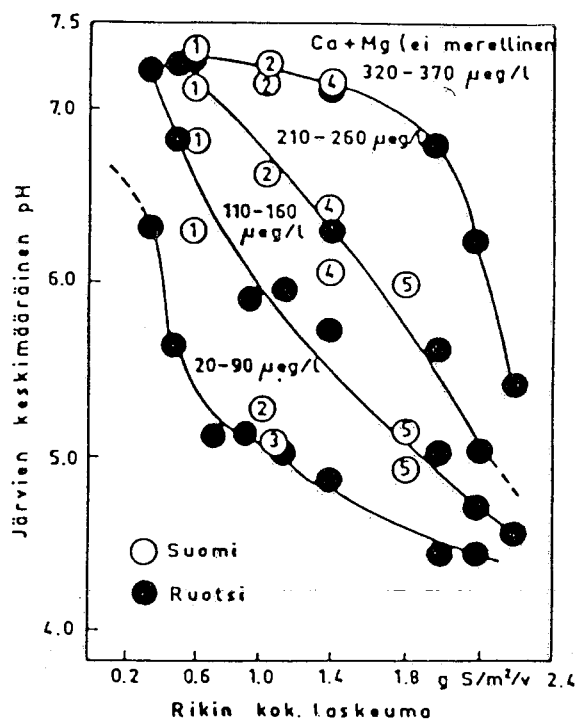
B = Sulfaattimenetelmä, yhtälö 38 (Wright 1983 b)

C = Sähkönjohtavuusmenetelmä, yhtälö 40 (Kämäri 1985)

1 = Wright (1983 b)

2 = Kämäri (1985)

3 = Tämä tutkimus



Kuva 20. Happaman deposition vaikutus eri herkkyysluokissa olevien järvien keskimääräiseen happamuuteen viidellä erisuuruista laskeumatasa edustavalla järvialueella. Tämän tutkimuksen tuloksia on verrattu ruotsalaiseen aineistoon (Dicksonin (1985) mukaan).



Suomalaisessa aineistossa eri herkkyysluokassa olevat järvet noudattavat varsin hyvin Dicksonin (1985) esittämiä yleistettyjä annos-vaste funktioita. Hyvin puskuroidut järvet ovat vähemmän herkkiä happaman deposition vaikutuksille. Tämän tutkimuksen aineistossa oli tutkittujen järvien lukumäärä kuitenkin pieni, mikä vähentää tulosten luotettavuutta.

Tässä tutkimuksessa käytetyt happamoitumismallit ovat yksinkertaisia, ja perustuvat lukuisiin olettamuksiin. Mallien soveltamiseen liittyy siten useita epävarmuustekijöitä. Järvien analysoitu vedenlaatu poikkeaa usein ionitasapainon oletuksesta. Analyysivirheiden lisäksi tähän voivat olla syynä sekä luontaisesti syntyneet orgaaniset heikot hapot, valuma-alueen sulfaattia lisäävä tai pidättävä vaikutus, tai normaalista poikkeava Na/Ca-suhde järvivedessä. Happaman deposition lisäksi myös muunlainen ihmisperäinen kuormitus voi aiheuttaa poikkeavia arvoja, esim. tiesuolojen huuhtoutuminen (Wright 1983b).

Orgaanisen anionin ionitasapainossa aiheuttama virhe ei kuitenkaan liene kovin suuri tämän tutkimuksen pienten kirkkaiden järvien aineistossa. Suomalaisissa kirkkaissa (väri < 50) metsäjärvissä on orgaanisen anionin keskimääräinen pitoisuus 40 ueq/l, ja osuus kaikista anioneista 13 % (Kortelainen ym. 1986, julkaisematonta aineistoa). Happamoitumismallien sovellutuksiin käytetyssä aineistossa esiintyi vain pieniä alueellisia eroja orgaanisen aineen pitoisuuksissa, joten tulokset lienevät tässä suhteessa keskenään vertailukelpoiset.

Käytetyt mallit ovat kemiallisia tasapainoyhtälöitä, joissa oletetaan systemin olevan staattisessa (steady-state) tilassa. Todellisuudessa järvessä tapahtuu jatkuvasti erilaisten ympäristötekijöiden vuodenaikaisvaihteluja, eikä tasapainotilannetta usein saavuteta. Tällaisia malleja ei tästä syystä voida käyttää happamuuden vuodenaikaisten vaihtelujen tutkimiseen. Malleissa käsitellään myös järviä täysin sekoittuneina vesialtaina, todellisuudessa useimmat järvet ovat lämpötilakerrostuneita kesällä ja talvella (Lung 1984).

Tässä tutkimuksessa käytettyjen happamoitumismallien tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina. Happaman deposition kehitysvaihtoehtojen tutkiminen ja vaikutusten ennustaminen edellyttää kehittyneempien systeemianalyytisten menetelmien soveltamista.

#### 5.4 HAPPAMOITUMISKEHITYS - VERTAILU AIKAISEMPIIN TULOKSIIN

Pienet (< 1 km<sup>2</sup>) 80-luvulla tutkitut järvet, joita on havainnoitu myös vähintään kymmenen vuotta aikaisemmin, olivat talvihavaintojen perusteella keskimääräisesti happamampia kuin 60- tai 70-luvulla. Vertailemalla vedenlaatumuuttujen parittaisia tuloksia t-testin muunnoksella oli muutos koko maan aineiston perusteella tilastollisesti erittäin merkitsevä sekä pH-tulosten (n = 194), että alkaliniteettitulosten (n = 151) perusteella (taulukot 9, 10). Muutos oli talvenaikaisten

TAULUKKO 9. Tutkimusjärvien (1-99,9 ha), sekä erikseen kirkkaiden järvien, vanhan ja uuden pH-aineiston vertailu talvi- ja kesäjaksoson aikana. Taulukossa on esitetty pH:n keskiarvo, keskiarvon keskiarvo, sekä parittaitsten tulosten erotuksen merkitsevyys t-testillä

	Talvihavainnot		Talvihavainnot		Kesähavainnot		Kesähavainnot	
	Koko aineisto	1963-75	Kirkkaat järvet	1964-75	Koko aineisto	1964-74	Kirkkaat järvet	1967-74
		1980-85			1980-85			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84
		1963-75			1964-74			1967-74
		1980-85			1980-84			1980-84

TALUKKO 10. Tutkimusjätävien (1-99,9 ha) sekä erikseen kirkkaiden jäätävien vanhan ja uuden alkaliniteettilaineiston vertailu lalvi- ja kesäjaksen aikana. Talukossa on esitetty alkaliniteetin (mmol/l) keskiarvo, keskiarvo keskiarvo sekä paritaitaisten tulosten erotuksen merkitsevyys t-testillä

	Talvihalainnot		Talvihalainnot		Kesähalainnot		Kesähalainnot	
	Koko aineisto		Kirkkaat jäätet		Koko aineisto		Kirkkaat jäätet	
	1964-75	1980-85	1966-75	1980-85	1965-74	1980-84	1967-74	1980-84
Koko maa								
n	151		42		47		23	
$\bar{x}$	0,18	0,15	0,17	0,14	0,20	0,17	0,20	0,17
sx	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$
t	3,43 ***		3,22 **		2,20 *		1,96	
Etelä-Suomi								
n	18		5		32		17	
$\bar{x}$	0,15	0,13	0,14	0,12	0,19	0,17	0,17	0,14
sx	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	$\pm 0,08$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
t	0,87		0,46		1,08		1,83	
Keski-Suomi								
n	115		31		14		5	
$\bar{x}$	0,19	0,15	0,18	0,15	0,18	0,12	0,19	0,13
sx	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$
t	2,69 **		2,50 *		2,64 *		1,28	
Pohjois-Suomi								
n	18		6					
$\bar{x}$	0,19	0,14	0,12	0,07				
sx	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$				
t	4,64 ***		3,41 *					

\*\*\* = tilastollisesti erittäin merkitsevä ( $P \geq 99,9 \%$ )

\*\* = tilastollisesti merkitsevä ( $P \geq 99 \%$ )

\* = tilastollisesti jökseenkin merkitsevä ( $P \geq 95 \%$ )

pH-tulosten perusteella tilastollisesti merkitsevä myös Etelä- ja Keski-Suomessa, sekä alkaliniteetin osalta Keski- ja Pohjois-Suomessa. Kirkkaiden järvien tuloksista oli alkaliniteetin muutos koko maan aineistossa talvella tilastollisesti merkitsevä ( $n = 42$ ).

Kesähavainnoissa ei todettu tilastollisesti merkitseviä muutoksia. Alkaliniteetin aleneminen koko maan ( $n = 47$ ), ja Keski-Suomen aineistossa ( $n = 14$ ) oli tosin tilastollisesti jokseenkin merkitsevä. Alkaliniteetissa tapahtuneet muutokset eivät olleet kovin suuret, mutta jakaumissa oli kuitenkin havaittavissa siirtymistä happamampaan suuntaan (kuva 21).

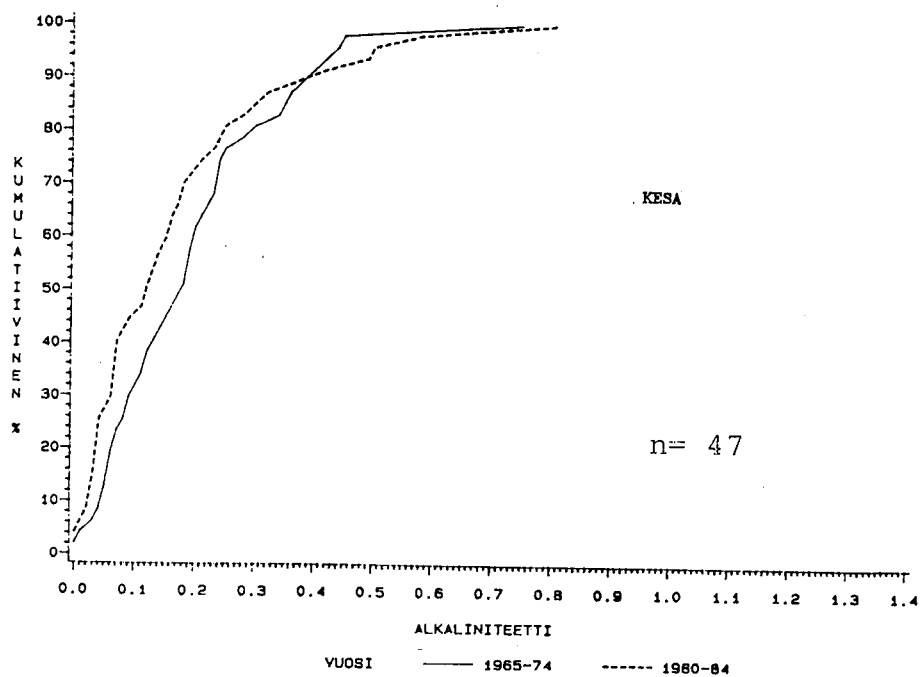
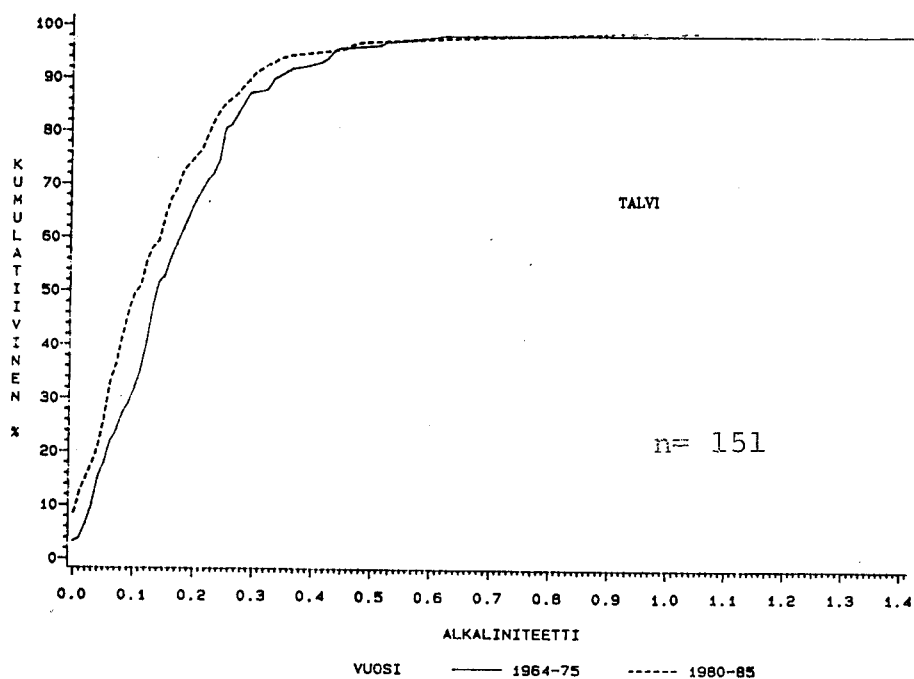
Kesähavainnoissa esiintyi 80-luvulla keskimäärin hieman korkeampia pH-arvoja. Ero oli kuitenkin vanhaan aineistoon verrattuna pieni, eikä tilastollisesti merkitsevä. Muuttamalla pH-arvot vetyionikonsentraatioiksi ei saatu oleellisesti poikkeavia tuloksia. Sähkönjohtavuusarvoissa ei todettu tilastollisesti merkitseviä muutoksia.

Huonosti puskuroiduissa järvissä (alk  $< 0,1$  mmol/l) alkaliniteetin muutos oli yleensä selvä. Talvihavainnoissa alkaliniteetin aleneminen oli Etelä-Suomen alueella tilastollisesti jokseenkin merkitsevä ( $n = 13$ ), ja muilla alueilla erittäin merkitsevä (Keski-Suomi,  $n = 51$ , Pohjois-Suomi,  $n = 6$ ). Kesähavainnoissa oli ero koko aineistossa tilastollisesti merkitsevä ( $n = 21$ ).

Vedenlaaturekisterin aineiston perusteella on useassa tutkimuksessa saatu viitteitä happaman deposition aiheuttamista vedenlaadun muutoksista. Kenttämies (1979) on havainnut suurehkoihin, luonnontilaisiin järviin keskityneessä tutkimuksessaan sähkönjohtavuuden merkitsevästi kasvaneen, ja alkaliniteetin melkein merkitsevästi laskeneen verrattaessa 60-luvun alkupuolen ja 70-luvun loppupuolen tuloksia. Laaja-alaista happamoitumista ei kuitenkaan todettu.

Sähkönjohtavuus on yleisesti kasvanut vesihallinnon valtakunnallisilla virta- ja järvisyvännepaikoilla. Nousevaa suuntaa osoittavat myös yleisesti kokonaisrikin, kokonaistypen ja hapen pitoisuuksien muutokset ja vähenevää suuntaa selvimmin orgaanisen hiilen ja alkaliniteetin trendit. Muutokset, lähinnä pitoisuuksien kasvu, ovat selvästi painottuneet köyhiä, luonnontilaisia vesiä lähinnä oleviin luokkiin. Tulokset viittaavat selvästi hajakuorman merkitykseen (Laaksonen 1982). Järvihavaintopaikoilla kationit ovat lisääntyneet 60-luvun loppupuolelta 80-luvun alkuun 9,5 % ja anionit 2,1 %. Sulfaatin osuus anioneista on myös kasvanut. Alkaliniteetti on pienentynyt kolmella asemalla neljästä (Laaksonen & Malin 1984).

Järvien vedenlaatua on systemaattisesti seurattu vasta 1960-luvun alkuvuosista lähtien, jolta ajalta ovat peräisin myös vanhimmat vedenlaaturekisterissä olevat tulokset. Happamoitumisen pitkäaikaisvaikutusten arviointi on rekisterin aineiston perusteella tämän johdosta hankalaa. Tätä vanhemmat havainnot ovat satunnaisia ja analyysimenetelmiltään epäluotettavia. Laajin käytettävissä



Kuva 21. Pienten (1-99.9 ha) järvien vanhan ja uuden alkaliniteettiaineiston (mmol/l) kumulatiivinen %-jakauma talvi- ja kesäjakson aikana.

oleva vertailumateriaali lienee hydrologisen toimiston vuosina 1913-31 keräämä Pohjanmaan suurjokien vedenlaatu-aineisto. Alasaarelan ja Heinosen (1985) vertailututkimuksessa hyödynnettiin alkaliniteetin ja kemiallisen hapenkulutuksen tuloksia, joiden analyysimenetelmät ovat pysyneet oleellisin osin samanlaisina. Kaikissa joissa havaittiin alkaliniteetin selvästi laskeneen, ja parhaiten muutos oli todettavissa kevättulvan aikaisissa havainnoissa. Jokien valuma-alueilla on luonnollisesti tarkastelujakson aikana tapahtunut laajoja veden laatuun vaikuttavia muutoksia, mutta myös parhaiten luonnontilaisina säilyneet, pohjoisimmat Pohjanlahteen laskevat joet ovat menettäneet alkaliniteettiaan.

Vanhan ja uuden vedenlaatuaineiston vertailuun liittyy kuitenkin useita epävarmuustekijöitä. Virhelähteitä ovat mm. näytteenotossa, näytteen käsittelyssä ja analyysimenetelmissä tapahtuneet muutokset. Näytteenoton ajankohdan vaihtelut vuoden tai vuorokauden aikana vaikeuttavat luonnollisesti vertailuja (kts. Kramer & Tessier 1982).

Tässä tutkimuksessa näytteenoton ajankohdan vaihteluista johtuva virhe on pyritty minimoimaan asettamalla ajankohdan poikkeamalle aikakriteeri (21-30 vrk). Tästä syystä vertailujärvien lukumäärä on jäänyt melko alhaiseksi. Eri aikoina otetut näytteet ovat kuitenkin harvoin täysin vertailukelpoiset, koska järven veden laadussa voi myös lyhyellä aikavälillä esiintyä huomattavia vaihteluja.

Vesihallinnossa on 1970-luvun alkupuolelta lähtien ollut käytössä potentiometriseen titraukseen perustuva alkaliniteetin määrittäminen menetelmä ("ekstrapolointi-menetelmä"). Aikaisemmin käytetyssä menetelmässä titrauksen päätepiste määritettiin seosindikaattorin avulla ("seosindikaattorimenetelmä"). Useat muut suomalaiset vesilaboratoriot ovat yleensä käyttäneet indikaattorimenetelmää. Tämän tutkimuksen vanhemman aineiston alkaliniteetti-arvot on osaksi määritetty tällä menetelmällä.

Ekstrapolointi- ja seosindikaattori-menetelmällä saatujen tulosten välillä ei ole todettu tilastollisesti merkitseviä eroja. Indikaattorititrauksen toistettavuus ( $-0,1$  mmol/l) on kuitenkin huonompi kuin potentiometrisen titrauksen ( $-0,02$  mmol/l) (Haapala & Starck 1982). Indikaattorititrauksen tulokset ovat lisäksi ruskeissa vesissä epävarmempia, ja usein hieman liian suuria. Titrauksen ekvivalenttikohdan määrittäminen on tällaisissa vesissä humusväritteisyyden vuoksi hankalampaa (K. Haapala, suullinen tiedonanto). Alkaliniteetin vertailutuloksia ei siten voitane pitää täysin luotettavina.

pH:n potentiometrinen mittaus on vuoden 1975 jälkeen suoritettu lämpötilassa  $25^{\circ}\text{C}$ , ja sitä aikaisemmin  $20^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa. Tämän muutoksen vaikutus tuloksiin on kuitenkin erittäin pieni, ja vailla käytännön merkitystä (kts. Suomen Standardisoimisliitto, SFS-standardi 3021). Järvissä havaittu pH-alenema ja ilmeisesti myös alkaliniteetin alenema, lienevät siten ainakin talviaineistossa todellisia tapahtumia.

Syy tämän tutkimuksen kohdejärvien lisääntyneeseen happamuuteen ei kuitenkaan ole yksiselitteinen. Sähkönjohtavuusarvoissa ei havaittu (tilastollisesti merkitsevää) kasvua, joka usein kuuluu happamoitumisen "taudinkuvaan" (esim. Kämäri 1985). Tämän lisäksi talviaineistossa oli keskimääräisissä väri- ja COD-arvoissa havaittavissa kasvu, jonka tilastollinen merkitsevyys eri alueilla vaihteli jokseenkin merkitsevästä erittäin merkitsevään. Tämä indikoi humusyhdisteiden määrän lisääntymistä järvissä. Kesäaineistossa ja kirkkaiden järvien aineistossa muutos oli samansuuntainen, mutta ei tilastollisesti merkitsevä.

Orgaanisen aineen merkityksen selvittämistä vaikeuttaa kuitenkin COD- ja väriarvojen analyysimenetelmien muuttuminen vuosien aikana. Erot eri menetelmien välillä lienevät kuitenkin vailla käytännön merkitystä (Hirvikallio ym. 1979). On näin ollen mahdollista, että järvien valuma-alueella tapahtuneet muutokset (esim. metsäojitus) ovat ainakin talviaineistossa eräissä tapauksissa lisänneet humusaineiden huuhtoutumista, ja siten myös järviveden orgaanisen aineksen pitoisuuksia. Happaman deposition ja huuhtoutuneiden humusyhdisteiden vaikutusten erottaminen on tämän johdosta tutkimusaineiston perusteella vaikeata. Happamoitumiskehityksen luotettava toteaminen edellyttäisi valuma-alueiltaan mahdollisimman luonnontilaisten järvien tutkimista, ja näin ollen tutkimusjärvien huolellista valintaa. Tämän tutkimuksen kohdejärvien joukko ei siten ollut alueellisesti edustava. Tähän asiaan tulisi mahdollisissa jatkotutkimuksissa kiinnittää erityistä huomiota.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa saatujen alustavien tulosten perusteella järvien happamuudessa oli havaittavissa varsin suuria alueellisia eroja. Sekä pH- ja alkaliniteettijakaumien, että happamoitumisen kvantitatiivisten arvioiden perusteella järvien happamoituminen oli keskimäärin merkittävästi vähäisempää Pohjois-Suomessa. Tämä on luonnollista, koska happamoittavien yhdisteiden laskeuma on Etelä-Suomessa selvästi suurempi. Hyvin pienet (1-9.9 ha), happaman laskeuman vaikutuksille kaikkein herkimmät järvet, olivat kuitenkin koko maassa suureksi osaksi ainakin ajoittain hyvin heikosti puskuroituja. Happamoitumisen kannalta "turvallisen" laskeuman raja ( $0.3-0.5 \text{ g S m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) sijoittuu Pohjois-Lappiin, joten heikosti puskuroidut järvet ovat siten lähes koko maassa vaarassa happamoitua. Tutkittujen pienten järvien lukumäärä oli kuitenkin Pohjois-Suomessa niin alhainen, että happaman deposition merkitys tällä alueella jää epäselväksi.

Lumella on Suomen olosuhteissa hetkellisen happamoitumisstressin aiheuttajana suuri merkitys. Alhaisenkin happamoittavan laskeuman vaikutus saattaa Pohjois-Suomessa korostua, koska siellä suhteellisesti suuri osa laskeumasta tulee lumena. Keväisten valumahuippujen aika on happamoitumisen vaikutusten kannalta ollut tämän

alueen jokivesissä erityisen kriittinen (K. Kinnunen, julkaisematonta aineistoa). Vesistöjen happamoitumisvaaraa ei näin ollen tulisi aliarvioida myöskään Pohjois-Suomessa.

Järvien happamoituminen on myös Etelä-Suomen korkean happamoittavan laskeuman alueella todennäköisesti vähäisempää kuin Etelä-Skandinavian voimakkaimmin happamoituneilla järviolueilla. Tähän viittaavia tuloksia on saatu useassa aikaisemmassakin tutkimuksessa (esim. Kenttämies 1979, Kämäri 1984). Happamoituneiden järvien osuuden arvioiminen oli kuitenkin tämän tutkimuksen aineiston hajanaisen luonteen vuoksi vaikeata. On lisäksi ilmeistä, että orgaanisella aineella on Suomen järvien happamoitumisherkkyyden kannalta keskeinen merkitys, koska vesien humuspitoisuus on keskimäärin poikkeuksellisen korkea.

Vedenlaaturekisteristä poimittu aineisto on hyvin laaja, mutta aineiston perusteella happamoitumisesta tehtäviä arvioita vaikeuttavat kuitenkin ainakin seuraavat vakavat puutteet:

1. Aineisto ei ole alueellisesti kattava. Järvien peruskartoitus on edennyt eri vesipiireissä eri tahtiin. Happamoitumisongelman kannalta puutteellisesti tutkittuja alueita on paljon.
2. Aineisto on ajallisesti hajanainen. Järvien peruskartoitus on tuottanut tietoa eri vuosilta, ja lisäksi eri vuodenaikoina. Näytteet eivät ole näin ollen näytteenottoajankohtansa puolesta vertailukelpoisia.
3. Aineisto on menetelmällisesti hajanainen. Vuosien varella käytössä olleet analyysimenetelmät ovat vaihdelleet. Lisäksi näytteistä on melko harvoin analysoitu happamoitumisen kannalta keskeisiä vedenlaatumuuttujia (mm. emäskationit,  $\text{SO}_4$ ).
4. Aineisto (järvijoukko) on vinoutunut, painottuen ongelmallisimpiin valvontaa edellyttäviin järviin.

Johtopäätöksenä voidaan todeta, että aineisto ei ole täysin edustava järvien alueellisen happamoitumisen kartoittamiseen. Tämän tutkimuksen tuloksia on siten pidettävä vain suuntaa antavina. Suomen järvien happamoitumistilanteen luotettava selvittäminen edellyttäisi laajan, tilastolliseen otantaan perustuvan tutkimuksen suorittamista. Tulosten vertailukelpoisuuden ja luotavuuden varmistamiseksi tulisi valita mahdollisimman edustava näytteenottoaika, ja sisällyttää ohjelmaan happamoitumisen kannalta keskeiset analyysit. Limnologisesti järven kevät- tai syystäyskierron aika tarjoaa edustavimman yksittäisnäytteen järvestä. Ruotsissa ja Norjassa on jo tehty useita laajoja järvien happamoitumistutkimuksia. Vuosina 1984-85 Ruotsissa kartoitettiin satunnaisotannalla n. 3000 järveä. Tämän lisäksi paikalliset viranomaiset saivat itse valita n. 4000 kohdejärveä (kts. Naturvårdsverket 1986). Vastaavanlainen tutkimus olisi Suomessakin erittäin perusteltu.



## 7 T I I V I S T E L M Ä

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on ollut vesihallituksen vedenlaaturekisteriin kerätyn, ja siihen tätä tutkimusta varten lisätyn aineiston perusteella alustavasti selvittää, voidaanko Suomen järvien happamuudessa havaita ilmansaasteiden vaikutuksia indikoivia alueellisia eroja. Lisäksi pienten järvien happamuudessa tapahtuneita muutoksia on pyritty tutkimaan vertailemalla vanhoja ja uusia vedenlaatuhavaintoja.

Tutkimuksen alkuosassa on kirjallisuuden perusteella selvitetty happaman laskeuman alkuperää ja esiintymistä, sekä lyhyesti tarkasteltu happaman laskeuman vaikutusten kannalta tärkeimpiä prosesseja. Tutkimuksen kokeellinen osa käsittää järviaineiston analysoinnin lähinnä yksinkertaisin tilastomatematisin menetelmin.

Järvien happamuudessa havaittiin varsin suuria alueellisia eroja. Happamimmat alueet sijaitsivat Lounais-Suomessa ja Pohjanmaalla. Hyvin pienet järvet (1-9 ha) olivat kuitenkin koko maassa enimmäkseen heikosti puskuroituja. Osa järvistä oli kuitenkin luontaisesti happamia humusjärviä.

Happaman deposition johdosta todennäköisesti selvästi happamoituneiden järvien osuuden arvioiminen oli tutkimusaineiston hajanaisen luonteen vuoksi vaikeaa. Hyvin pienissä (1-9 ha) kirkkaissa järvissä, joissa orgaanisen aineen aiheuttama happamuus oli vähäinen, bikarbonaattipuskurinsa täysin menettäneiden järvien osuus oli alkaliniteetin minimin tilanteessa Etelä- ja Keski-Suomen alueilla 12-32 %, alueesta ja vuodenajasta riippuen. Hieman isommissa (10-99 ha) kirkkaissa järvissä osuus oli vastaavasti 4-13 %. Pohjois-Suomessa tämä osuus oli 10-99 ha:n järvissä 0.7-2 %. Hyvin happamien järvien osuus oli myös Etelä-Suomen korkean happamoittavan laskeuman alueella pienempi kuin Etelä-Skandinavian happamoitumisesta voimakkaimmin kärsineillä järvialueilla.

Happamien järvien sijainnissa oli havaittavissa varsin selvää alueellisuutta. Useimmat happamat järvet sijaitsivat valuma-aluekijöiltään happamoitumisherkillä alueilla. Yksinkertaisten tilastollisten happamoitumismallien tulosten perusteella järvien happamoituminen oli Etelä- ja Pohjois-Suomen tutkimusalueilla kvantitatiivisesti samaa suuruusluokkaa kuin vastaavilla alueilla Ruotsissa ja Norjassa.

Alle 1 km<sup>2</sup>:n järvet, joista oli vanhempia vedenlaatuhavaintoja, olivat 80-luvulla jonkin verran happamampia kuin 60- ja 70-luvulla. Lisääntynyt happamuus johtui kuitenkin todennäköisesti osittain järvivesien humuspitoisuuksien kasvusta. Järvien valuma-alueilla tapahtuneet erilaiset muutokset ovat ilmeisesti lisänneet orgaanisen aineen huuhtoutumista, ja siten myös järvien happamuutta. Happaman deposition vaikutus vesien happamuuteen oli tämän tutkimuksen aineistossa näin ollen vaikeasti erotettavissa.

Vedenlaaturekisterin aineisto on hyvin laaja, mutta happamoitumisesta tehtäviä johtopäätöksiä vaikeuttavat kuitenkin useat vakavat puutteet. Rekisterin aineiston perusteella ei voida tehdä luotettavia arvioita Suomen järvien happamoitumistilanteesta. Tämän tutkimuksen tuloksia on siten pidettävä vain suuntaa antavina. Happamoitumistilanteen kartoittaminen edellyttäisi laajan tilastolliseen otantaan perustuvan tutkimuksen suorittamista.

## K I R J A L L I S U U S

- Ahti, E. & Pätilä, A. 1985. Happaman laskeuman vaikutukset turvemaiden ominaisuuksiin. Teoreettinen tarkastelu. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja, nro 209, s. 1-34.
- Alasaarela, E. & Heinonen, P. 1985. Alkalinity and chemical oxygen demand in some Finnish rivers during the periods 1911-1931 and 1962-1979. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja, nro 57, s. 3-13.
- Anon. 1982. Försurning idag och i morgon. En svensk studie inför Stockholmskonferensen 1982 om försurningen av miljön. Kommittén miljö 82. Jordbruksdepartementet, Sverige. 231 s.
- Anon. 1983. Acid rain: a review of the phenomenon in the EEC & Europe. London, Graham & Trotman Ltd. 159 s.
- Breemen, N. van, Driscoll, C.T. & Mulder, J. 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature, 307. vsk., s. 599-604.
- Campbell, P.G.C. & Stokes, P.M. 1985. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 42. vsk., s. 2034-2049.
- Chen, C.W., Gherini, S. & Goldstein, R. 1978. Modeling the lake acidification process. Palo Alto, Electric Power Research Institute, USA. 58 s. Presented at lake acidification workshop, September 4-7, 1978, Central Electricity Generating Board, England.
- Chen, C.W., Gherini, S.A., Peters, N.E., Murdoch, P.S., Newton, R.M. & Goldstein, R.A. 1984. Hydrologic analyses of acidic and alkaline lakes. Water Resources Research, 20. vsk., nro. 12, s. 1875-1882.
- Cook, R.B., Kelly, C.A., Schindler, A.W. & Turner, M.A. 1986. Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. Limnology and Oceanography, 31. vsk., nro 1, s. 134-148.
- Cowling, E.B. 1983. The North American acid rain situation. National Swedish Environment Protection Board. Report snv pm 1636, s. 53-77.
- Cronan, C.S. & Rainers, W.A. 1983. Canopy processing of acidic precipitation by coniferous and hardwood forests in New England. Oecologia, 59. vsk., s. 216-223.

- Dickson, W. 1985. Acid rain in Sweden: effects on lake systems. European Water Pollution Controll Association. S. 341-356. Proceedings of the International Congress: "Lake Pollution and Recovery", Rome 15-18 april 1985.
- Dovland, H., Joranger, E. & Semb, A. 1976. Deposition of air pollutants in Norway. SNSF-project. Research report FR 6, s. 14-36.
- Driscoll, C. 1980. Aqueous specitation of aluminum in the Adirondack region of New York State, USA. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 214-215. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway. March 11-14, 1980.
- Eilers, J.M., Glass, G.E., Webster, K.E. & Rogalla, J.A. 1983. Hydrologic control of lake susceptibility to acidification. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 40. vsk., s. 1896-1904.
- Estlander, A. 1984. Taivaalta tulee happoa. Tiede 2000, 4. vsk., nro 7, s. 20-34.
- Given, P.H. 1975. Environmental organic chemistry of bogs, marshes, and swamps. Julk.: Eglington, G. Environmental chemistry (Vol 1). London, The Chemical Society. S. 55-80.
- Gjessing, E.T., Henriksen, A., Johannessen, M. & Wright, R.F. 1976. Effects of acid precipitation on freshwater chemistry. SNSF-project. Research report FR 6, s. 64-86.
- Glover, G.M. & Webb, A.H. 1979. Weak and strong acids in the surface waters of the Tovdal region in s. Norway. Water Research, 13. vsk., s. 781-783.
- Gorham, E., Bayley, S.E. & Schindler, D.W. 1984. Ecological effects of acid deposition on peatlands: A neglected field in "acid-rain" research. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 41. vsk, s. 1256-1268.
- Haapala, K. & Starck, B. 1982. Alkaliniteettimenetelmien vertailua ja soveltamisalan tarkastelua. Helsinki, vesihallitus. 25 s. Vesihallituksen monistesarja 121.
- Haines, T.A. & Akielazek, J. 1983. A regional survey of the chemistry of headwater lakes and streams in New England: Vulnerability to acidification. Washington, DC, U.S. Department of the interior. 141 s. Air pollution and acid rain: Report no. 15.

- Helminen, O. 1984. Läntisen Uudenmaan rannikkoalueen järvien happamoitumistilanne. Lohja, Länsi-Uudenmaan vesiensuojeluyhdistys. 10 s. Julkaisu 5.
- Henrey, G.R., Galloway, J.N., Norton, S.A., Schofield, C.L, Burns, D.A & Schaffer, P.N 1980. Sensitivity of the eastern United States to acid precipitation inputs on surface waters. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 216-217. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway. March 11-14, 1980.
- Henriksen, A. & Wright, R.F. 1977. Effects of acid precipitation on a small lake in southern Norway. Nordic Hydrology, nro 8, s. 1-10.
- Henriksen, A. 1980. Acidification of freshwaters - a large scale titration. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 68-75. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Henriksen, A. & Seip, H.M. 1980. Strong and weak acids in surface waters of southern Norway and southwestern Scotland. Water Research, 14. vsk., s. 809-813.
- Henriksen, A. 1982. Preacidification pH-values in Norwegian rivers and lakes. Oslo, Norwegian Institute for Water Research. 24 s. Acid rain research, Report 3/1982.
- Henriksen, A. 1984. Changes in base cation concentrations due to freshwater acidification. Verhandlungen, Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, 22. vsk., s. 692-698.
- Henriksen, A., Dickson, W. & Brakke, D.F. 1986. Estimates of critical loads for sulphur to surface waters. Julk.: Nilsson, E. (toim.). Critical loads for nitrogen and sulphur. Stockholm, Nordisk Ministerråd. 232 s. Miljörapport 11.
- Hirvikallio, H., Haapala, K., Korhonen, K. & Niemi, R. 1979. "Vanhalla" ja "uudella" menetelmällä saatujen vesikemiallisten tulosten vertailtavuus. Vesihallitus. Tiedotus, nro 184, s. 3-40.
- Hooli, J., Tuononen, E. & Vakkilainen, P. 1978. Vesitalouden perusteet. Espoo, Otakustantamo. 175 s.

- Hornvedt, R., Dollard, G.J. & Joranger, E. 1980. Effects of acid precipitation on soil and forest. 2. Atmosphere-vegetation on interactions. Julc.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 192-193. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Hultberg, H. 1985. Budgets of base cations, chloride, nitrogen and sulphur in the acid Lake Gårdsjön catchment, SW Sweden. Swedish Natural Science Research Council. Ecological Bulletins, nro 37, s. 133-158.
- Isotalo, I. 1984. Kiskonjoen vesistön järvien vedenlaatu ja kyky vastustaa happamoitumista. Helsinki, vesihallitus. 43 s. Vesihallituksen monistesarja 216.
- Jacks, G. & Maxe, L. 1984. Surt grundvatten. En kunskapsöversikt. Solna, Statens naturvårdsverk. 47 s. Rapport snv pm 1849.
- Jansson, M., Heymann, U. & Forsberg, C. 1981. Sura sjöar och "biologisk buffring". Vatten, 3. vsk., s. 241-251.
- Johannessen, M. & Henriksen, A. 1978. Chemistry of snow meltwater: changes in concentrations during melting. Water Resources Research, 14. vsk., nro 4, s. 615-619.
- Johannessen, M. 1980. Aluminum, a buffer in acidic waters? Julc.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 222-224. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Johansson, K. & Nyberg, P. 1981. Förurning av svenska ytvatten - effekter och omfattning 1980. Drottningholm, Sötvattenslaboratoriet. 118 s. Information från sötvattenslaboratoriet nro 6.
- Jones, M.L., Marmorek, D.R., Reuber, B.S., McNamee, P.J. & Rattie, L.P. 1986. "Brown waters": Relative importance of external and internal sources of acidification on catchment biota. Toronto, Environmental and Social Systems Analysts Ltd. 85 s.
- Järvinen, O., Pätilä, A. & Kämäri, J. 1985. Temporal development of acid deposition at four observation stations in Finland in 1971-1982. Aqua Fennica, 15. vsk., nro 1, s. 3-10.

- Järvinen, O. 1986. Laskeuman laatu Suomessa. Helsinki, vesihallitus. Vesihallituksen monistesarja (painossa).
- Kallio, K. 1986. Vetyionitaseet pienillä metsävaltaisilla valuma-alueilla. Helsinki, vesi- ja ympäristöhallitus. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja (käsikirjoitus).
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Cook, R.B. & Schindler, D.W. 1982. The potential importance of bacterial processes in regulating rate of lake acidification. Limnology and Oceanography, 27. vsk., nro 5, s. 868-882.
- Kenttämies, K. 1973. Järvien pintaveden happamuuden muuttumisesta Suomessa. Vesitalous, nro 3, s. 22-23.
- Kenttämies, K. 1979. Airborne sulphur and lake water acidification in Finland. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja, nro 30, s. 42-45.
- Kenttämies, K. 1986. Happamoitumisen vaikutukset vesiin. Julk.: Mustonen, S. (toim.). Sovellettu hydrologia. Helsinki, Vesiyhdistys r.y.. S. 411-436.
- Kolkki, O. 1966. Taulukoita ja karttoja Suomen lämpötiloista kaudelta 1931-60. Helsinki, Ilmatieteellinen keskuslaitos. 42 s. Liite Suomen meteorologiseen vuosikirjaan, nide 65, osa 1a, 1965.
- Kortelainen, P. 1986. Orgaanisen aineen osuus pintavesien happamuuteen - kirjallisuusselvitys. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja (painossa).
- Kortelainen, P., Mannio, J. & Mäkinen, I. 1986. Strong and weak acids in lake waters (käsikirjoitus). Aqua Fennica (painossa).
- Kramer, J. & Tessier, A. 1982. Acidification of aquatic systems: A critique of chemical approaches. Environmental Science and Technology, 16. vsk., nro 11, s. 606-615.
- Krug, E.C. & Frink, C.R. 1983. Acid rain and acid soil: a new perspective. Science, 221. vsk., s. 520-525.
- Krug, E.C., Isacson, P.S. & Frink, C.R. 1985. Appraisal of some current hypotheses describing acidification of watersheds. Journal of the Air Pollution Control Association, 35. vsk., nro 2, s. 109-114.
- Kuusisto, E. 1985. Suomi on järvistöjen maa. Suomen Kuvalehti, nro 29, s. 68-69.
- Kämäri, J. 1984. Suomen karujen pienvesistöjen happamoitumisherkkyys. Helsinki, vesihallitus. 85 s. Tiedotus 239.

- Kämäri, J. 1985. A quantitative assessment of lake acidification in Finland. Aqua Fennica, 15. vsk., nro 1, s. 11-20.
- Kämäri, J. 1986. Sensitivity of surface waters to acidic deposition in Finland. Aqua Fennica (painossa).
- Laaksonen, R. 1982. Vesistöjen veden laadun havaituista muutoksista. Luonnon Tutkija, 86. vsk., nro 1, s. 17-19.
- Laaksonen, R. & Malin, V. 1984. Changes in ionic distributions in Finnish lake water during the period 1968-1983. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja, nro 57, s. 59-60.
- LaZerte, B.D. & Dillon, P.J. 1984. Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 41. vsk., s. 1664-1677.
- Lefohn, A.S. & Klock, G.O. 1985. The possible importance of forest soil processes in defining surface water pH depressions. Journal of the Air Pollution Control Association, 35 vsk., s. 632-637.
- Leinonen, L. & Lättilä, H. 1982. Ilman epäpuhtaudet Suomen tausta-aseilla. Luonnon Tutkija, 86. vsk., nro 1, s. 27-33.
- Lindh, G. & Falkenmark, M. 1972. Hydrologi. En inledning till vattenresursläran. Lund, Studentlitteratur. 465 s.
- Lung, W-S. 1984. Understanding simplified lake acidification models. Journal of Environmental Engineering, 110. vsk., nro 5, s. 997-1002.
- Malmer, N. 1975. Inventeringar av sjöars försurning. Solna, Statens naturvårdsverk. 134 s. Rapport snv pm 676.
- Mannio, J., Verta, M., Kortelainen, P. & Rekolainen, S. 1986. The effect of water quality on the mercury concentration of northern pike (*Esox lucius*, L.) in Finnish forest lakes and reservoirs. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja, nro 65, s. 32-44.
- Mason, J. & Seip, H. 1985. The current state of knowledge on acidification of surface waters and guidelines for further research. Ambio, 14. vsk., nro 1, s. 45-51.



- Mosello, R. 1980. Chemical characteristics and buffer capacity of fifty alpine lakes (Haly, Pennine-Lepontine alps). Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-projekt. S. 236-237. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Myllymaa, U. & Ylitolonen, A. 1980. Kuusamon vesistötutkimus vuonna 1977. Helsinki, vesihallitus. 164 s. Tiedotus 191.
- Münster, U. 1984. Zur Acidität aquatischer Humusstoffe. Julk.: Wieting, J., Lenhart, B., Steinberg, C., Hamm, A. & Schoen, R. (toim.). Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland. Berlin, Erich Schmidt Verlag. S. 290-296.
- Mäkinen, Y. 1974. Tilastotiedettä biologeille. 3. p. Turku, Synapsi r.y. 306 s.
- Mälkönen, E. 1976. Metsämaatieteen perusteita. Helsinki, Helsingin Yliopisto. 106 s. Luentomoniste, metsänhoitotieteen laitos.
- National Swedish Environment Protection Board 1983. Ecological effects of acid deposition. Solna. 339 s. Report Snv pm 1636. Report and background papers. 1982 Stockholm conference on the acidification of the environment. Expert meeting I.
- Naturvårdsverket 1981. Olika källor till markförsurning. Solna, Statens naturvårdsverk. 36 s. Meddelande Snv pm 1411.
- Naturvårdsverket 1984. Långväga transport av luftföroreningar. Solna, Statens naturvårdsverk. 134 s. Monitor 1984.
- Naturvårdsverket 1986. Sura och försurade vatten. Solna, Statens naturvårdsverk. 180 s. Monitor 1986.
- Nilsson, J. 1986 (toim). Critical loads for nitrogen and sulphur. Stockholm, Nordisk ministerråd. 232 s. Miljörapport 11.
- Nordlund, G., Pietarinen, M. & Tuovinen, J. 1985. Rikki-laskeuman kotimainen osuus ja sen vähentäminen. Helsinki, Ympäristöministeriö. 31 s. Ympäristön- ja luonnonsuojeluosaston julkaisu A: 26.
- Oliver, B.G. & Kelso, J.R.M. 1983. A role for sediments in retarding the acidification of headwater lakes. Water, Air, and Soil Pollution, 20. vsk., s. 379-389.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M. & Malcolm, R.L. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. Geochimica Cosmochimica Acta, 47. vsk., s. 2031-2035.

- Oravainen, R. 1985. Tampereen kaupungin järvien happamoitumisselvitys 1984-85. Tampere, Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys r.y.. 63 s. Julkaisu 175.
- Paces, T. 1985. Mass balance of weathering and the influence of environmental acidification. Nordic Hydrological Programme. NHP-Report, nro 10, s. 85-107.
- Ponnamperuma, F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. Julk.: Brady, N.C. (toim.). Advances in agronomy. New York, Academic Press. S. 29-88.
- Puomio, E-R. 1985. Järvien happamuus ja happamoitumisherkkyys Helsingin vesipiirin alueella. Helsinki, vesihallitus. 24 s. Vesihallituksen monistesarja 330.
- Pätilä, A. 1984. Pohjois-Espoon järvien happamoitumisherkkyys 1984. Espoo, Espoon ympäristönsuojelutoimisto, Espoon vesi ja viemärilaitos. 30 s. Espoon ympäristönsuojelulautakunnan julkaisu 8.
- Rankama, K. (toim.) 1964. Suomen geologia. Helsinki, Kirjayhtymä. 414 s.
- Rask, M., Arvola, L. & Salonen, K. 1985. A note on the acidity in 54 small lakes in Evo forest area, southern Finland. Aqua Fennica, 15. vsk., nro 1, s. 41-46.
- Reuss, J.O. 1977. Chemical and biological relationships relevant to the effect of acid rainfall on the soil-plant system. Water, Air and Soil Pollution, 7. vsk., s. 461-478.
- Reuss, J.O. 1980. Simulation of soil nutrient losses resulting from rainfall acidity. Ecological Modelling, 11. vsk., s. 15-38.
- Reuss, J.O. & Johnson, D.W. 1985. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. Journal of Environmental Quality, 14. vsk., nro 1, s. 26-31.
- Rosenqvist, I. 1978. Alternative sources for acidification of river water in Norway. The Science of the Total Environment, 10. vsk., s. 39-49.
- Rosenqvist, I., Jorgensen, P. & Rueslåtten, H. 1980. The importance of natural  $H^+$  production for acidity in soil and water. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 240-241. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.

- Schindler, D.W., Wagemann, R., Cook, R.B., Ruszczynski, T. & Prokopowich, J. 1980. Experimental acidification of lake 223, Experimental Lakes Area: Background data and the first three years of acidification. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 37. vsk., s. 342-354.
- Schindler, D.W. 1985. The coupling of elemental cycles by organisms: evidence from whole-lake chemical perturbations. Julk.: Stumm, E. (toim.). Chemical processes in lakes. New York, John Wiley & Sons. S. 225-256.
- Schindler, D.W., Turner, M.A., Stainton, M.P. & Linsley, G.A. 1986. Natural sources of acid neutralizing capacity in low alkalinity lakes of the precambrian shield. Science, 232. vsk., s. 844-847.
- Schnoor, J.L. & Stumm, W. 1985. Acidification of aquatic and terrestrial systems. Julk.: Stumm, W. (toim.). Chemical processes in lakes. New York, John Wiley & Sons. S. 311-339.
- Seip, H.M. 1980. Acidification of freshwaters - sources and mechanisms. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 358-367. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Seip, H.M. 1983. Deposition - soil - water interactions (Summary document). National Swedish Environment Protection Board. Report Snp pm 1636, s. 119-129.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. 1981. Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2 p. New York, John Wiley & Sons. 780 s.
- Swank, W.T., Fitzgerald, J.W. & Strickland, T.C. 1985. Transformations of sulfur in forest floor and soil of a forest ecosystem. Nordic Hydrological Programme. NHP-Report, nro 10, s. 137-147.
- Tares, T. 1982. Maan happamoituminen ja ravinteiden huuhtoutuminen happaman sateen vaikutuksesta. Luonnon Tutkija, 86. vsk., nro 1, s. 33-39.
- Thurman, E.M. 1985. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- Tiitinen, R. 1981. Vesien happamuuteen vaikuttavista tekijöistä alunamaa-alueilla. Helsinki, vesihallitus. 56 s. Vesihallituksen monistesarja 69.

- Ulrich, B. 1983. Soil acidity and its relations to acid deposition. Julk: Ulrich, B. & Pankrath, J. (toim.). Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company. S. 127-147.
- Wieting, J., Lenhart, B., Steinberg, C., Hamm, A. & Schoen, R. 1984. Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland. Berlin, Erich Schmidt Verlag. 462 s.
- Wilson, D.E. 1979. The influence of humic compounds on titrimetric determinations of total inorganic carbon in freshwater. Archiv für Hydrobiologie, 87. vsk., nro 3, s. 379-384.
- Voipio, A. (toim.) 1981. The Baltic Sea. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 418 s.
- Wright, R.F. & Henriksen, A. 1978. Chemistry of small Norwegian lakes with special reference to acid precipitation. Limnology and Oceanography, 23. vsk., s. 487-498.
- Wright, R.F. & Johannessen, M. 1980. Input-output budgets at gauged catchments in Norway. Julk.: Drablos, D. & Tollan, A. (toim.). Ecological impact of acid precipitation. Oslo-Ås, SNSF-project. S. 250-252. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980.
- Wright, R.F. 1983a. Acidification of freshwaters in Europe. Water Quality Bulletin, 8. vsk., nro 3, s. 137-142.
- Wright, R.F. 1983b. Predicting acidification of North American lakes. Oslo, Norwegian Institute for Water Research. 165 s. Acid rain research, Report 4/1983.

LIITTEET

Liitetaulukot 1-11

Liitekuvat 1-12



Liitetaulukko 2. Eri kokoluokissa olevien järvien pH-arvojen keskiarvot, keskihajonnat, vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet tutkimusalueilla, talvijakson pH-minimin tilanteen aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	1452	5.91	0.55	3.50	7.60	0.01
	10-99.9	854	6.21	0.55	3.40	7.40	0.02
	100-499.9	159	6.32	0.55	4.20	7.40	0.04
	500-	119	6.26	0.51	4.50	7.21	0.05
2	1-9.9	141	5.50	0.62	4.00	6.90	0.05
	10-99.9	229	5.95	0.61	4.00	7.70	0.04
	100-499.9	71	6.27	0.52	4.80	7.10	0.06
	500-	22	6.49	0.47	5.50	7.30	0.10
3	1-9.9	571	5.95	0.50	3.90	7.30	0.02
	10-99.9	670	6.24	0.42	4.60	8.00	0.02
	100-499.9	197	6.35	0.38	5.10	7.10	0.03
	500-	107	6.40	0.34	5.50	7.20	0.03
4	1-9.9	101	5.53	0.65	3.70	7.10	0.06
	10-99.9	421	5.84	0.58	4.30	7.20	0.03
	100-499.9	119	6.04	0.55	4.00	7.20	0.05
	500-	53	6.24	0.44	4.60	7.10	0.06
5	1-9.9	76	5.58	0.72	4.20	7.20	0.08
	10-99.9	158	5.73	0.51	4.50	6.90	0.04
	100-499.9	82	5.65	0.50	4.30	7.20	0.05
	500-	21	5.70	0.49	4.60	6.30	0.11
6	1-9.9	726	5.81	0.55	4.30	7.30	0.02
	10-99.9	513	6.11	0.42	4.50	7.80	0.02
	100-499.9	108	6.26	0.35	5.00	7.00	0.03
	500-	25	6.23	0.35	5.20	6.90	0.07
7	1-9.9	41	5.67	0.64	4.40	7.30	0.10
	10-99.9	195	6.24	0.52	4.10	7.20	0.04
	100-499.9	54	6.38	0.40	5.60	7.14	0.05
	500-	16	6.51	0.32	5.60	7.00	0.08
8	1-9.9	36	6.14	0.66	4.60	7.20	0.07
	10-99.9	207	6.47	0.35	4.90	7.66	0.02
	100-499.9	136	6.52	0.33	5.10	7.39	0.03
	500-	47	6.53	0.33	5.40	7.00	0.05
9	1-9.9	10	6.37	0.38	5.60	7.10	0.12
	10-99.9	307	6.62	0.41	4.44	7.50	0.02
	100-499.9	6	6.96	0.23	6.80	7.40	0.10
	500-	8	6.81	0.24	6.50	7.20	0.08

Liitetaulukko 3. Eri kokoluokissa olevien järvien pH-arvojen keskiarvot, keskihajonnat, vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet tutkimusalueilla, kesäjakson pH-minimin tilanteen aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	105	6.60	0.72	4.57	8.10	0.07
	10-99.9	269	6.69	0.61	4.50	8.00	0.04
	100-499.9	95	6.67	0.70	4.00	8.30	0.07
	500-	108	6.65	0.44	5.50	7.50	0.04
2	1-9.9	100	5.83	0.96	4.00	9.20	0.10
	10-99.9	150	6.63	0.56	4.40	9.40	0.05
	100-499.9	68	6.85	0.71	3.66	9.40	0.09
	500-	22	6.91	0.34	6.30	7.60	0.07
3	1-9.9	23	6.33	0.73	4.80	7.50	0.15
	10-99.9	145	6.63	0.42	4.80	7.80	0.03
	100-499.9	74	6.85	0.57	5.60	9.50	0.07
	500-	34	6.73	0.28	6.00	7.30	0.03
4	1-9.9	49	6.25	0.82	3.70	7.70	0.12
	10-99.9	202	6.23	0.65	4.70	7.60	0.05
	100-499.9	33	6.54	0.49	5.00	7.40	0.05
	500-	47	6.62	0.37	5.60	7.30	0.05
5	1-9.9	36	5.85	0.70	4.10	7.20	0.12
	10-99.9	75	6.29	0.59	4.70	7.60	0.07
	100-499.9	45	6.39	0.47	4.60	7.30	0.07
	500-	19	6.25	0.34	5.60	6.80	0.08
6	1-9.9	63	6.33	0.83	4.30	9.00	0.10
	10-99.9	105	6.58	0.62	5.00	9.50	0.06
	100-499.9	31	6.84	0.81	5.90	9.30	0.15
	500-	29	6.44	0.37	5.70	7.10	0.07
7	1-9.9	18	6.45	1.08	4.40	9.40	0.25
	10-99.9	154	6.80	0.55	4.70	8.80	0.04
	100-499.9	37	6.92	0.28	6.40	7.50	0.05
	500-	17	6.85	0.16	6.60	7.20	0.04
8	1-9.9	44	6.61	0.32	5.84	7.34	0.05
	10-99.9	129	7.00	0.37	5.90	8.80	0.03
	100-499.9	67	6.95	0.31	6.30	7.60	0.04
	500-	36	6.88	0.27	6.22	7.30	0.05
9	1-9.9	5	6.94	0.36	6.30	7.10	0.16
	10-99.9	238	7.29	0.53	4.87	9.30	0.03
	100-499.9	8	7.16	0.16	7.00	7.40	0.06
	500-	8	7.05	0.16	6.80	7.30	0.06



Liitetaulukko 4. Eri kokoluokissa olevien järvien alkaliniteetti-  
arvojen (mmol/l) keskiarvot, keskihajonnat,  
vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet  
tutkimusalueilla, talvijakson pH-minimin  
tilanteen aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	1303	0.16	0.17	0.00	1.29	0.00
	10-99.9	778	0.14	0.13	0.00	0.94	0.00
	100-499.9	131	0.12	0.10	0.00	0.60	0.01
	500-	95	0.11	0.08	0.00	0.48	0.01
2	1-9.9	38	0.08	0.11	0.00	0.53	0.01
	10-99.9	179	0.14	0.15	0.00	0.33	0.01
	100-499.9	50	0.25	0.24	0.00	1.42	0.03
	500-	18	0.30	0.19	0.07	0.77	0.04
3	1-9.9	526	0.15	0.14	0.00	0.94	0.01
	10-99.9	565	0.15	0.13	0.00	0.79	0.01
	100-499.9	151	0.13	0.08	0.00	0.41	0.01
	500-	69	0.13	0.08	0.02	0.68	0.01
4	1-9.9	57	0.13	0.15	0.00	0.72	0.02
	10-99.9	234	0.12	0.14	0.00	1.10	0.01
	100-499.9	66	0.11	0.09	0.00	0.36	0.01
	500-	32	0.14	0.12	0.00	0.61	0.02
5	1-9.9	69	0.09	0.11	0.00	0.44	0.01
	10-99.9	129	0.17	0.18	0.00	0.83	0.02
	100-499.9	66	0.14	0.14	0.00	0.53	0.02
	500-	15	0.08	0.06	0.00	0.18	0.01
6	1-9.9	696	0.14	0.16	0.00	1.89	0.01
	10-99.9	501	0.18	0.19	0.00	1.80	0.01
	100-499.9	101	0.15	0.11	0.01	0.58	0.01
	500-	22	0.12	0.06	0.02	0.29	0.01
7	1-9.9	39	0.12	0.16	0.00	0.56	0.03
	10-99.9	171	0.23	0.18	0.00	0.90	0.01
	100-499.9	44	0.31	0.25	0.00	1.49	0.04
	500-	10	0.20	0.17	0.04	0.64	0.05
8	1-9.9	33	0.15	0.16	0.00	0.54	0.03
	10-99.9	112	0.27	0.22	0.01	1.63	0.02
	100-499.9	67	0.19	0.13	0.00	0.87	0.02
	500-	28	0.17	0.12	0.00	0.57	0.02
9	1-9.9	2	0.15	0.13	0.05	0.24	0.10
	10-99.9	292	0.57	0.42	0.00	2.06	0.02
	100-499.9	3	0.27	0.14	0.13	0.41	0.08
	500-	3	0.27	0.02	0.25	0.28	0.01

Liitetaulukko 5. Eri kokoluokissa olevien järvien alkaliniteetti-  
arvojen (mmol/l) keskiarvot, keskihajonnat,  
vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet  
tutkimusalueilla, kesäjakson pH-minimin tilanteen  
aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	71	0.20	0.28	0.00	1.95	0.03
	10-99.9	230	0.13	0.12	0.00	0.71	0.01
	100-499.9	64	0.17	0.27	0.01	2.13	0.03
	500-	73	0.12	0.05	0.03	0.27	0.01
2	1-9.9	81	0.08	0.11	0.00	0.42	0.01
	10-99.9	135	0.15	0.15	0.00	0.80	0.01
	100-499.9	37	0.24	0.17	0.00	0.61	0.03
	500-	14	0.35	0.20	0.05	0.71	0.05
3	1-9.9	9	0.10	0.08	0.00	0.19	0.03
	10-99.9	61	0.11	0.08	0.00	0.43	0.01
	100-499.9	30	0.10	0.05	0.02	0.25	0.01
	500-	49	0.14	0.06	0.03	0.53	0.01
4	1-9.9	28	0.10	0.10	0.00	0.35	0.02
	10-99.9	159	0.10	0.11	0.00	0.61	0.01
	100-499.9	42	0.13	0.09	0.02	0.33	0.01
	500-	28	0.14	0.06	0.04	0.26	0.01
5	1-9.9	33	0.07	0.08	0.00	0.27	0.01
	10-99.9	57	0.13	0.10	0.00	0.42	0.01
	100-499.9	35	0.12	0.08	0.00	0.33	0.01
	500-	13	0.10	0.07	0.02	0.25	0.02
6	1-9.9	51	0.12	0.14	0.00	0.56	0.02
	10-99.9	90	0.12	0.10	0.00	0.48	0.01
	100-499.9	26	0.13	0.08	0.02	0.37	0.02
	500-	26	0.10	0.04	0.02	0.24	0.01
7	1-9.9	17	0.19	0.29	0.00	1.18	0.07
	10-99.9	142	0.14	0.09	0.00	0.60	0.01
	100-499.9	28	0.16	0.08	0.05	0.41	0.01
	500-	12	0.15	0.06	0.03	0.24	0.02
8	1-9.9	26	0.10	0.06	0.01	0.25	0.01
	10-99.9	36	0.14	0.07	0.01	0.28	0.01
	100-499.9	23	0.17	0.17	0.04	0.88	0.04
	500-	10	0.14	0.04	0.03	0.21	0.01
9	1-9.9	0	.	.	.	.	.
	10-99.9	194	0.42	0.32	0.01	1.74	0.02
	100-499.9	5	0.28	0.12	0.12	0.41	0.05
	500-	3	0.31	0.04	0.28	0.35	0.02

LIITETAULUKKO 6. Pienten kirkkaiden järvien tärkeimpien vedenlaatuomuuksien keskiarvot, keskihajonnat sekä vaihteluvälit eri tutkimusalueilla talvi- ja kesäjakson aikana

Järvien koko (ha)	1 - 9,9 ha					10 - 99,9 ha				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Tutkimusalue	1					1				
Vesistöalueet (+ rannikkoalue)	1-4, 14	5-13 15-35	36-58	59-64	65 67-74	1-4 14	5-13 15-35	36-58	59-64	65 67-74
pH (minimitilanne)	n 277	54	18	227	37	402	190	12	168	287
talvihavainnot	$\bar{x}$ 5,96	5,69	5,38	5,66	6,27	6,46	6,10	5,68	6,25	6,68
min-max	std 0,69	0,72	0,76	0,63	0,63	0,49	0,59	0,78	0,61	0,42
	min-max 3,50-7,35	4,20-7,10	4,30-6,50	4,40-6,90	4,90-7,12	4,30-8,00	4,10-7,70	4,50-6,80	4,10-7,80	4,44-7,66
pH (minimitilanne) kesähavainnot	n 41	64	2	34	12	149	144	4	56	209
min-max	$\bar{x}$ 6,81	5,88	5,75	6,10	6,73	6,86	6,55	5,42	6,95	7,32
	std 0,68	1,00	1,63	0,76	0,39	0,66	0,76	0,93	0,82	0,51
	min-max 5,10-8,10	4,20-8,20	4,60-6,90	4,70-7,40	6,20-7,34	4,50-8,00	4,40-9,40	4,80-6,80	4,70-9,50	4,87-9,80
Alkaliniteetti (mmol/l)	n 225	44	18	230	16	348	143	13	164	240
talvihavainnot	$\bar{x}$ 0,13	0,09	0,02	0,09	0,10	0,16	0,12	0,10	0,18	0,47
min-max	std 0,15	0,13	0,03	0,14	0,16	0,13	0,12	0,14	0,20	0,40
	min-max 0-0,90	0-0,72	0-0,11	0-1,04	0-0,54	0-0,72	0-0,61	0-0,46	0-1,54	0-2,06
Alkaliniteetti (mmol/l)	n 30	58	2	28	5	114	137	3	50	145
talvihavainnot	$\bar{x}$ 0,27	0,07	0,03	0,06	0,03	0,16	0,12	0,06	0,14	0,46
min-max	std 0,39	0,09	0,04	0,07	0,02	0,14	0,13	0,11	0,11	0,35
	min-max 0-1,95	0-0,41	0-0,05	0-0,22	0,01-0,07	0-0,71	0-0,61	0-0,19	0-0,60	0-1,74
Sähkönjohtavuus (mS/m)	n 227	54	18	226	37	402	188	12	168	287
talvihavainnot	$\bar{x}$ 4,33	6,09	3,44	2,54	3,62	4,97	6,04	5,29	3,53	5,99
min-max	std 3,41	4,67	3,67	1,90	2,37	2,58	3,86	3,35	2,42	4,17
	min-max 1,18-29,90	2,00-22,00	1,20-16,00	1,00-13,00	1,00-11,00	1,30-18,00	2,30-28,00	1,40-12,00	1,20-23,00	1,10-25,00
Sähkönjohtavuus (mS/m) kesähavainnot	n 40	61	2	32	12	148	141	4	56	209
min-max	$\bar{x}$ 6,24	5,25	2,20	2,24	3,00	4,91	5,91	2,90	2,79	5,23
	std 5,99	4,10	0,00	1,47	1,88	2,60	4,37	1,91	1,19	3,43
	min-max 1,30-27,0	1,80-20,00	2,20-2,20	1,00-6,10	0,95-8,00	1,40-14,00	1,90-26,00	1,50-5,70	1,00-7,70	0,90-20,00

Liitetaulukko 7. Väriluvun (mg Pt/l) keskiarvo, keskihajonta, vaihteluväli ja keskiarvon keskivirhe eri tutkimusalueilla pH-minimin tilanteen aikana.

#### Talvihavainnot

ALUE	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	2449	110.05	76.79	0.00	1200.00	1.55
2	431	73.87	67.73	0.00	800.00	3.26
3	1527	113.72	94.58	0.00	990.00	2.42
4	665	106.54	79.49	5.00	400.00	3.08
5	332	186.45	118.98	0.00	800.00	6.53
6	1365	95.19	70.00	0.00	800.00	1.89
7	304	86.12	76.21	5.00	600.00	4.37
8	467	58.97	51.80	0.00	320.00	2.40
9	330	59.70	72.48	5.00	700.00	3.99
Koko maa	7870	103.06	83.63	0.00	1200.00	0.94

#### Kesähavainnot

1	507	82.04	84.42	0.00	1300.00	3.75
2	305	49.50	42.72	0.00	300.00	2.45
3	308	63.89	48.71	0.00	260.00	2.78
4	358	84.47	57.86	5.00	350.00	3.06
5	156	158.75	84.46	0.00	500.00	6.76
6	210	85.18	64.16	0.00	400.00	4.43
7	221	77.36	74.59	5.00	800.00	5.02
8	272	70.66	58.13	0.00	400.00	3.52
9	258	39.33	30.63	4.00	160.00	1.91
Koko maa	2595	75.43	68.51	0.00	1300.00	1.34

Liitetaulukko 8. Eri kokoluokissa olevien järvien väriarvojen (mg Pt/l) keskiarvot, keskihajonnat, vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet tutkimusalueilla, talvijakson pH-minimin tilanteen aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	1440	124.85	79.64	0.00	1200.00	2.10
	10-99.9	774	91.36	68.47	0.00	750.00	2.46
	100-499.9	129	83.22	57.53	5.00	240.00	5.07
	500-	106	78.23	67.21	4.00	300.00	6.53
2	1-9.9	126	79.48	80.71	0.00	800.00	7.19
	10-99.9	219	72.42	61.52	0.00	350.00	4.16
	100-499.9	57	62.04	44.62	5.00	200.00	5.45
	500-	19	94.95	99.10	10.00	360.00	22.73
3	1-9.9	569	142.63	107.36	0.00	960.00	4.50
	10-99.9	662	105.00	85.18	5.00	990.00	3.31
	100-499.9	192	82.48	73.39	5.00	350.00	5.30
	500-	104	68.75	58.83	10.00	320.00	5.77
4	1-9.9	97	128.09	85.75	10.00	400.00	8.71
	10-99.9	406	108.38	79.30	5.00	400.00	3.94
	100-499.9	111	96.23	73.68	5.00	370.00	6.99
	500-	51	73.29	68.02	5.00	240.00	9.53
5	1-9.9	73	154.10	130.21	5.00	550.00	15.24
	10-99.9	156	196.02	121.51	0.00	800.00	9.73
	100-499.9	32	206.38	105.55	5.00	400.00	11.66
	500-	21	149.95	78.46	36.00	360.00	17.12
6	1-9.9	721	93.68	72.78	0.00	500.00	2.71
	10-99.9	511	99.40	71.18	0.00	800.00	3.15
	100-499.9	108	89.56	47.79	5.00	300.00	4.60
	500-	25	76.96	28.09	40.00	160.00	5.62
7	1-9.9	41	93.61	77.53	10.00	300.00	12.11
	10-99.9	195	81.43	70.51	5.00	600.00	5.05
	100-499.9	54	108.00	96.07	15.00	400.00	13.07
	500-	14	45.14	27.44	9.00	97.00	7.33
8	1-9.9	81	69.25	61.51	0.00	300.00	6.83
	10-99.9	206	55.41	48.95	0.00	300.00	3.41
	100-499.9	136	62.39	52.88	1.00	320.00	4.53
	500-	44	46.11	36.95	5.00	160.00	5.57
9	1-9.9	10	83.00	80.53	15.00	280.00	25.46
	10-99.9	307	60.27	73.41	5.00	700.00	4.19
	100-499.9	6	29.17	16.20	10.00	50.00	6.62
	500-	7	27.71	13.47	10.00	50.00	5.09

Liitetaulukko 9. Eri kokoluokissa olevien järvien väriarvojen (mg Pt/l) keskiarvot, keskihajonnat, vaihteluvälit ja keskiarvojen keskivirheet tutkimusalueilla, kesäjakson pH-minimin aikana.

ALUE	JÄRVEN KOKO (HA)	N	MEAN	STD	MIN	MAX	STDERR
1	1-9.9	95	80.34	55.86	5.00	280.00	5.73
	10-99.9	254	80.47	66.95	5.00	380.00	4.20
	100-499.9	82	103.26	150.59	5.00	1300.00	16.63
	500-	76	66.50	61.76	0.00	260.00	7.08
2	1-9.9	91	56.54	55.36	5.00	300.00	5.80
	10-99.9	148	47.45	37.13	0.00	210.00	3.05
	100-499.9	53	45.74	35.17	5.00	150.00	4.83
	500-	13	39.00	20.01	10.00	90.00	5.55
3	1-9.9	22	73.77	58.69	0.00	200.00	12.51
	10-99.9	143	69.80	48.45	7.00	260.00	4.05
	100-499.9	72	55.79	42.54	0.00	220.00	5.01
	500-	71	57.15	50.59	10.00	200.00	6.00
4	1-9.9	44	91.59	72.91	5.00	320.00	10.99
	10-99.9	199	87.03	57.37	5.00	350.00	4.07
	100-499.9	81	33.60	52.91	10.00	240.00	5.88
	500-	34	62.41	46.35	10.00	200.00	7.95
5	1-9.9	31	184.68	111.34	10.00	500.00	20.00
	10-99.9	62	153.38	74.94	0.00	360.00	9.09
	100-499.9	43	152.09	81.00	15.00	340.00	12.35
	500-	14	147.86	65.39	50.00	300.00	17.48
6	1-9.9	56	80.38	80.61	0.00	360.00	10.58
	10-99.9	99	96.35	64.43	5.00	400.00	6.48
	100-499.9	28	74.86	34.95	31.00	160.00	6.61
	500-	25	63.60	30.16	36.00	180.00	6.03
7	1-9.9	18	138.61	217.46	5.00	800.00	51.26
	10-99.9	152	71.62	39.63	5.00	240.00	3.21
	100-499.9	36	85.00	46.02	10.00	240.00	7.67
	500-	15	43.67	34.84	10.00	150.00	9.00
8	1-9.9	42	103.12	86.94	0.00	400.00	13.41
	10-99.9	129	63.13	49.83	0.00	300.00	4.39
	100-499.9	66	73.27	52.52	0.00	240.00	6.47
	500-	35	54.51	37.46	10.00	160.00	6.33
9	1-9.9	5	72.00	39.62	20.00	120.00	17.72
	10-99.9	238	39.54	30.70	4.00	160.00	1.99
	100-499.9	8	27.12	16.30	5.00	50.00	5.76
	500-	7	23.00	13.95	10.00	50.00	5.27

LIITETAULUKKO 10. pH:n sekä orgaanisen aineen määrää kuvaavien muuttujien (väri, COD) väliset korrelaatiot eri tutkimus-  
alueilla talvi- ja kesäjakson aikana pienten järvien (1-99,9 ha) aineistossa, sekä erikseen pienten  
kirkkaiden järvien aineistossa

Tutkimusalue		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vesistöalue		1-4	5-13	14	35	36-58	59	60-64	65	73-74
(+ rannikkoalue)			15-34					66	67-72	
Minimi-pH:n tilanne:										
talvihavainnot: pH/väri	n	2214	345	1231	503	229	1232	236	287	317
	korrr	-0,36 <sup>xxx</sup>	-0,07	-0,40 <sup>xxx</sup>	-0,49 <sup>xxx</sup>	-0,13 <sup>x</sup>	-0,06	-0,19 <sup>xx</sup>	-0,15 <sup>x</sup>	-0,32 <sup>xxx</sup>
Kesähavainnot: pH/väri	n	349	239	165	243	99	157	170	171	243
	korrr	-0,41 <sup>xxx</sup>	-0,01	-0,37 <sup>xxx</sup>	-0,40 <sup>xxx</sup>	-0,14	0,02	-0,13	-0,20	-0,26 <sup>xxx</sup>
Karut järvet, keskimää- räinen tilanne: pH/väri	n	2031	320	1046	328	229	1230	251	187	326
	korrr	-0,48 <sup>xxx</sup>	-0,06	-0,52 <sup>xxx</sup>	-0,51 <sup>xxx</sup>	-0,12	-0,06 <sup>x</sup>	-0,14 <sup>x</sup>	-0,13	-0,37 <sup>xxx</sup>
pH/COD	n	1996	339	1039	325	231	1229	251	179	322
	korrr	-0,49 <sup>xxx</sup>	-0,08	-0,54 <sup>xxx</sup>	-0,48 <sup>x</sup>	-0,14 <sup>xxx</sup>	-0,11 <sup>xxx</sup>	-0,21 <sup>xxx</sup>	-0,12	-0,31 <sup>xxx</sup>

Kirkkaat järvet (väri < 50)

Tutkimusalue		1	2	3	4	5
Vesistöalue		1-4	5-13	36-58	59-64	65
(+rannikkoalue)		14	15-35		66	67-74
Minimi-pH:n tilanne:						
talvihavainnot: pH/väri	n	679	244	30	395	324
	korrr	0,17 <sup>xxx</sup>	-0,09	0,16	0,16 <sup>xx</sup>	-0,03
Kesähavainnot: pH/väri	n	190	208	6	90	221
	korrr	0,05	0,16 <sup>x</sup>	0,03	0,37 <sup>xxx</sup>	-0,12
Karut, kirkkaat järvet, keskimääräinen tilanne						
pH/väri	n	664	250	28	397	286
	korrr	0,13 <sup>xxx</sup>	0,07	0,13	0,19 <sup>xxx</sup>	-0,11
pH/COD	n	632	237	28	397	281
	korrr	0,25 <sup>xxx</sup>	0,23 <sup>xxx</sup>	0,23	0,20 <sup>xxx</sup>	0,07

xxx = tilastollisesti erittäin merkitsevä ( $P \geq 99,9 \%$ )

xx = tilastollisesti merkitsevä ( $P \geq 99 \%$ )

x = tilastollisesti jokseenkin merkitsevä ( $P \geq 95 \%$ )

LIITETAULUKKO 11. Alkaliniteetin sekä orgaanisen aineen määrää kuvaavien muuttujien (väri, COD) väliset korrelaatiot eri tutkimusalueilla talvi- ja kesäjakson aikana pienten järvien (1-99,9 ha) aineistossa, sekä erikseen pienten kirkkaiden järvien aineistossa

Tutkimusalue	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vesistöalue	1-4	5-13	14	35	36-58	59	60-64	65	73-74
(+ rannikkoalue)		15-34					66	67-72	
Minimi-alkaliniteetin tilanne:									
talvihavainnot: alk/väri	n	2011	273	1128	366	222	1230	214	166
	korr	0,03	0,15 <sup>x</sup>	0,08 <sup>xx</sup>	-0,11 <sup>x</sup>	0,27 <sup>xxx</sup>	0,17 <sup>xxx</sup>	0,23 <sup>xxx</sup>	0,09
Kesähavainnot: alk/väri	n	305	222	79	202	98	138	161	73
	korr	-0,25 <sup>xxx</sup>	0,19 <sup>xx</sup>	0,04	-0,16 <sup>x</sup>	0,03	0,12	0,28 <sup>xxx</sup>	-0,03
Karut järvet, keskimääräinen tilanne: alk/väri	n	2031	339	1046	328	229	1230	251	187
	korr	-0,14 <sup>xxx</sup>	0,06	-0,10 <sup>xxx</sup>	-0,30 <sup>xxx</sup>	0,08	0,17 <sup>xxx</sup>	0,27 <sup>xxx</sup>	0,03
alk/COD	n	1996	320	1039	325	231	1229	251	179
	korr	-0,15 <sup>xxx</sup>	0,06	-0,13 <sup>xxx</sup>	-0,26 <sup>xxx</sup>	0,06	0,06 <sup>x</sup>	0,09	0,01

Kirkkaat järvet (väri &lt; 50)

Tutkimusalue	1	2	3	4	5
Vesistöalue	1-4	5-13	36-58	59-64	65
(+ rannikkoalue)	14	15-35		66	67-74

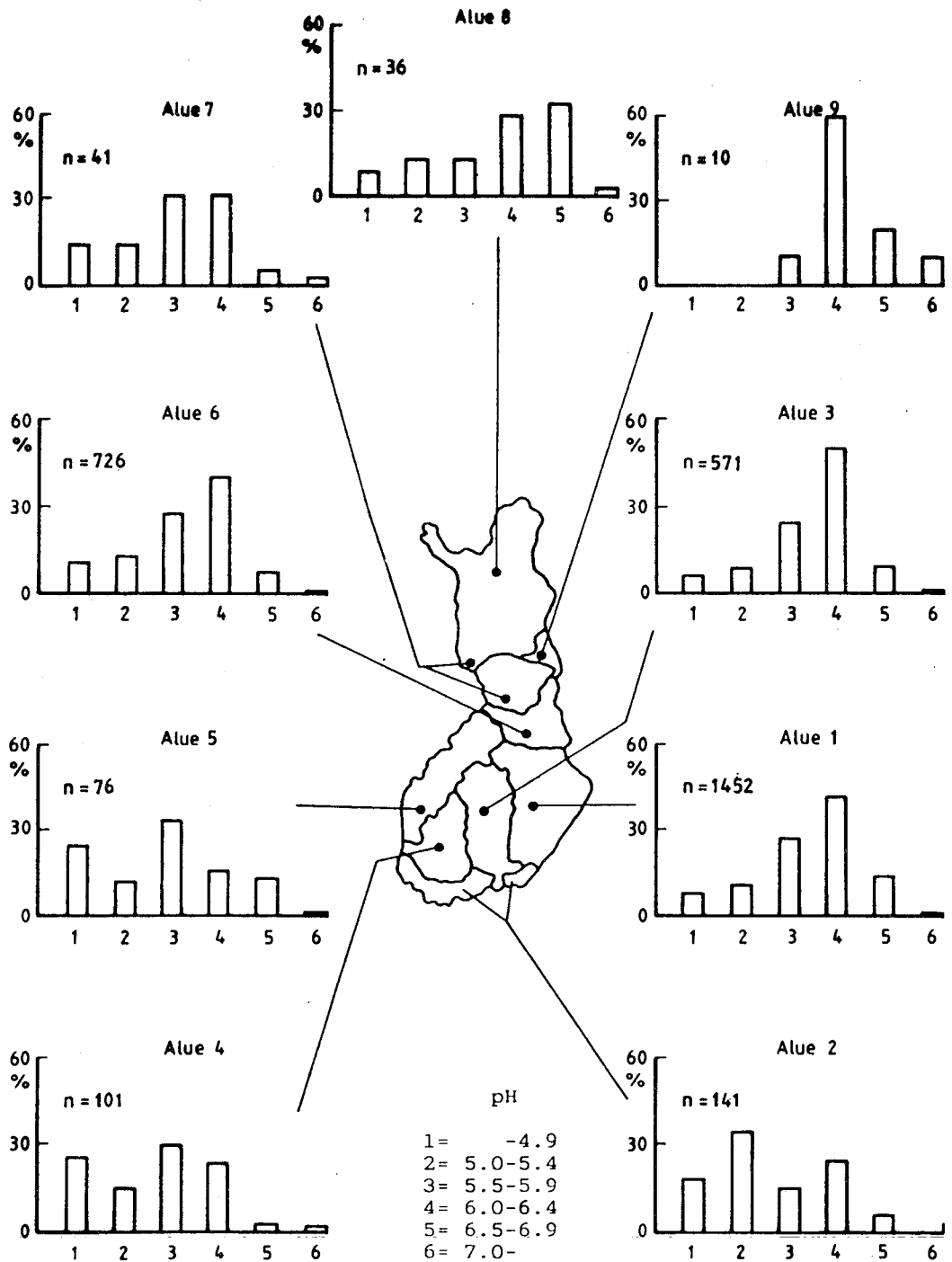
Minimi-alkaliniteetin tilanne:					
talvihavainnot: alk/väri	n	573	187	31	394
	korr	0,12 <sup>xx</sup>	0,04	0,13	0,14 <sup>xx</sup>
Kesähavainnot: alk/väri	n	144	195	5	78
	korr	0,06	0,23 <sup>xx</sup>	0,38	0,27 <sup>x</sup>
Karut, kirkkaat järvet, keskimääräinen tilanne:					
alk/väri	n	664	250	28	397
	korr	0,08 <sup>x</sup>	0,15 <sup>x</sup>	0,17	0,20 <sup>xxx</sup>
alk/COD	n	632	237	28	397
	korr	0,14 <sup>xxx</sup>	0,24 <sup>xxx</sup>	0,25	0,19 <sup>xxx</sup>

xxx = tilastollisesti erittäin merkitsevä (P ≥ 99,9 %)

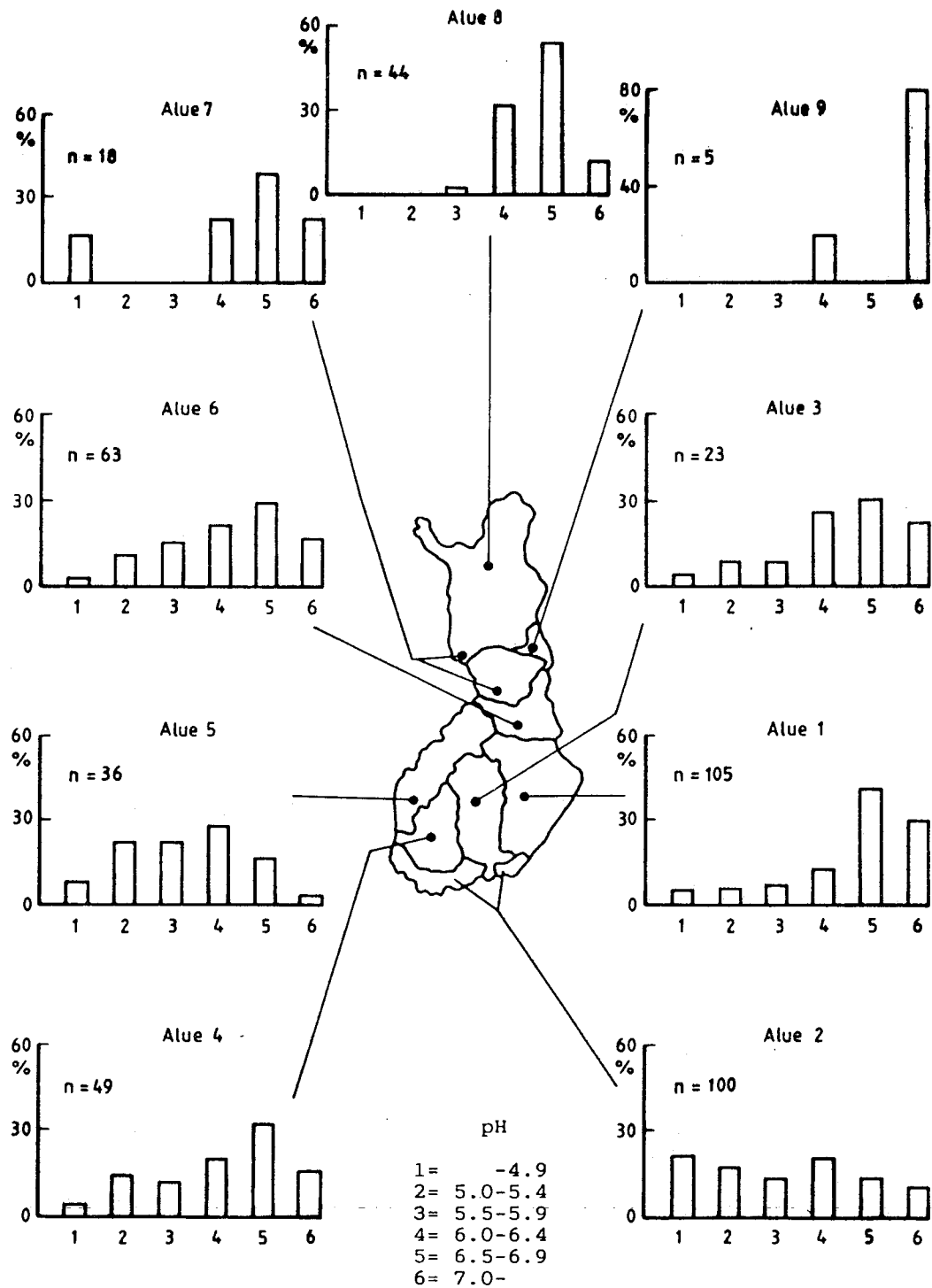
xx = tilastollisesti merkitsevä (P ≥ 99 %)

x = tilastollisesti jokseenkin merkitsevä (P ≥ 95 %)

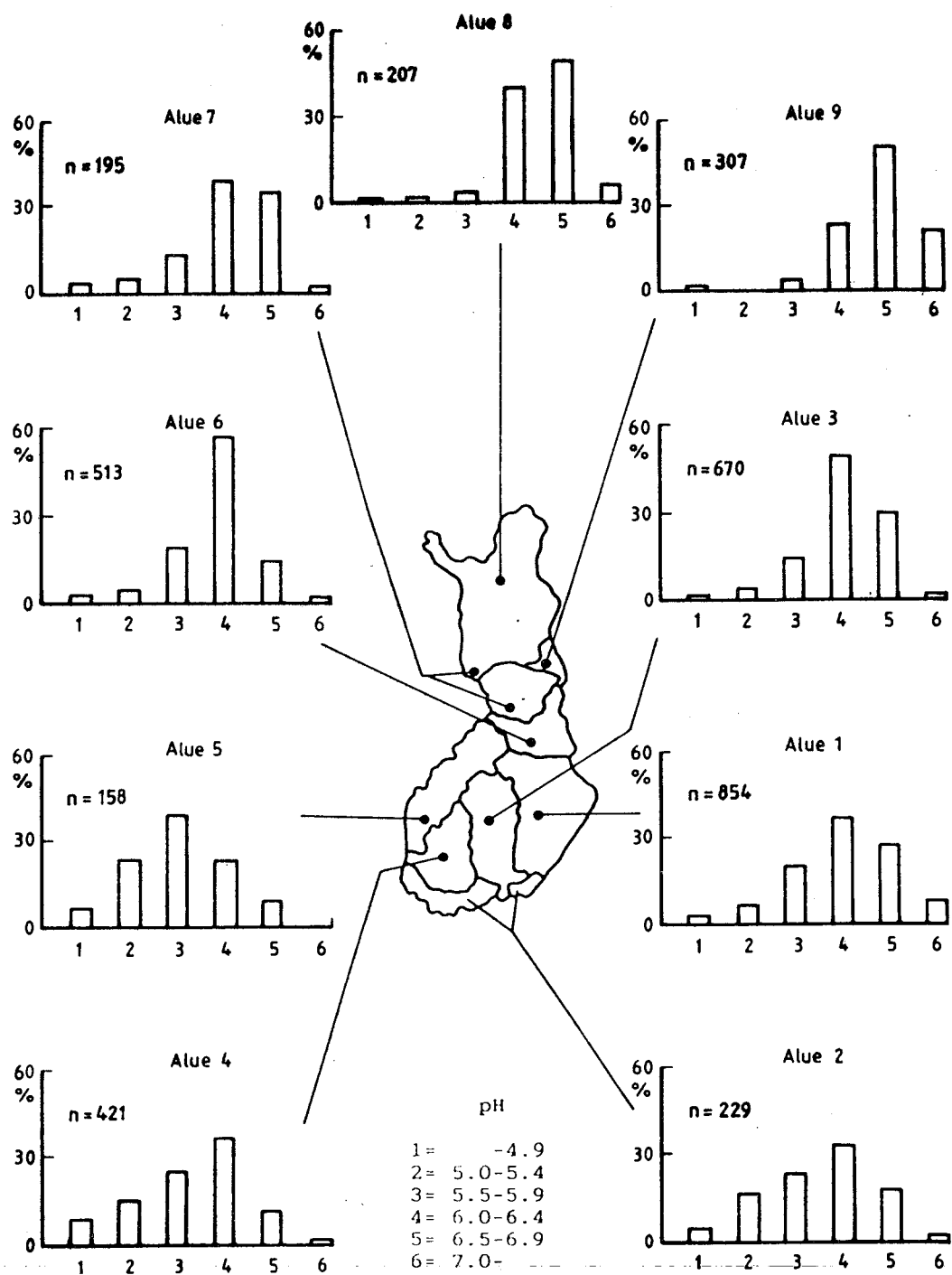




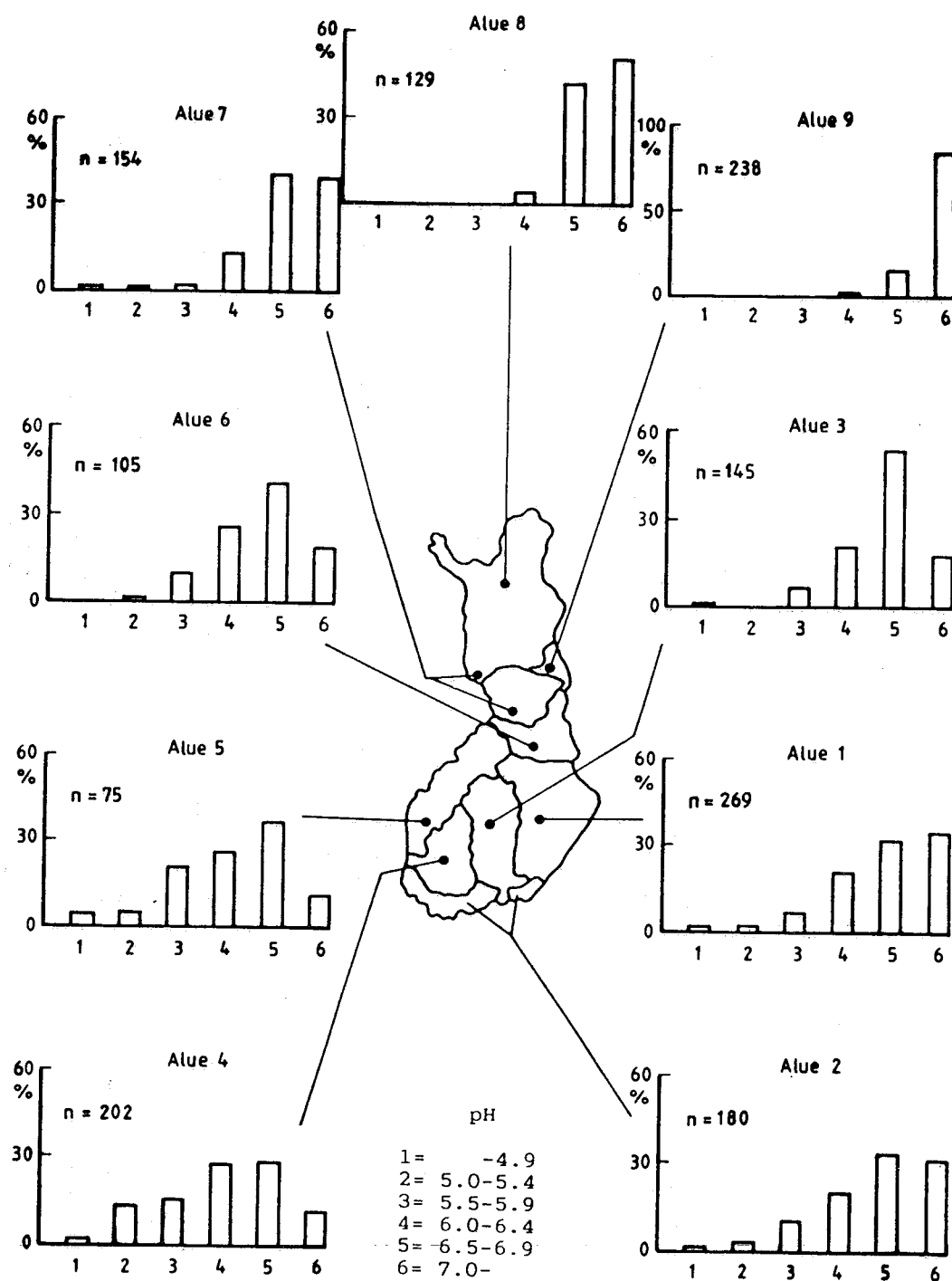
Liitekuva 1. 1-9,9 ha järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.



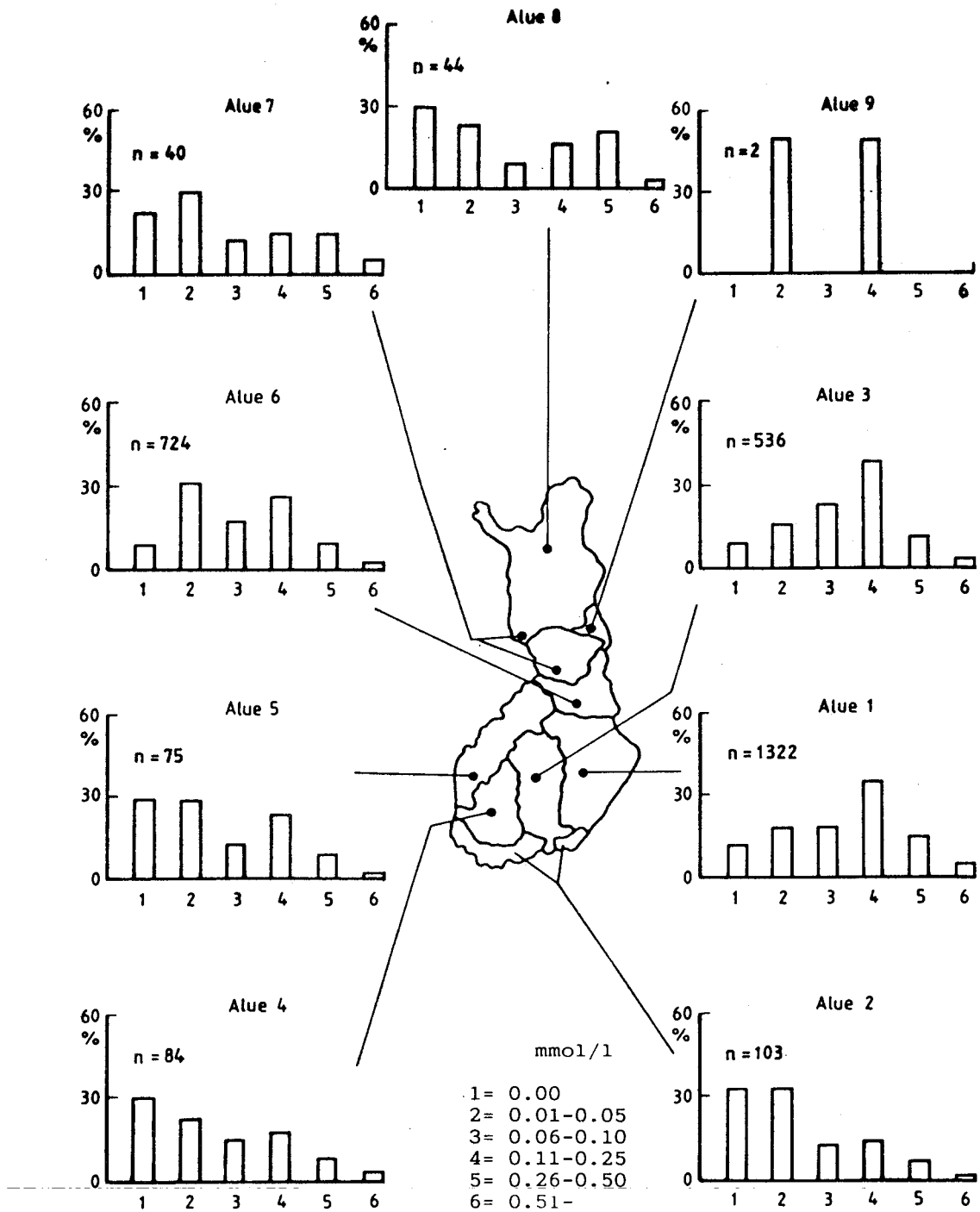
Liitekuva 2. 1-9,9 ha järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjakson aikana.



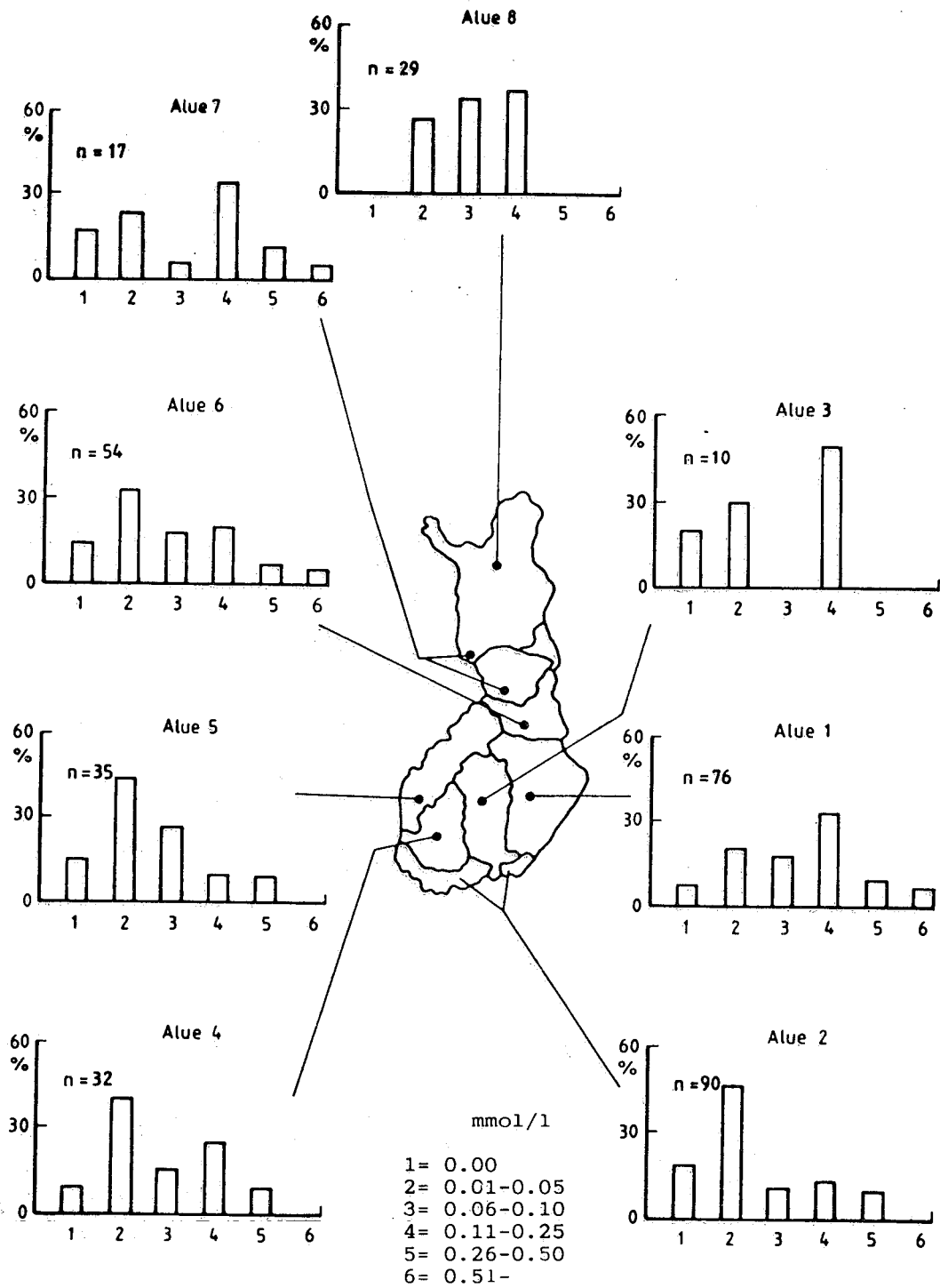
Liitekuva 3. 10-99,9 ha järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.



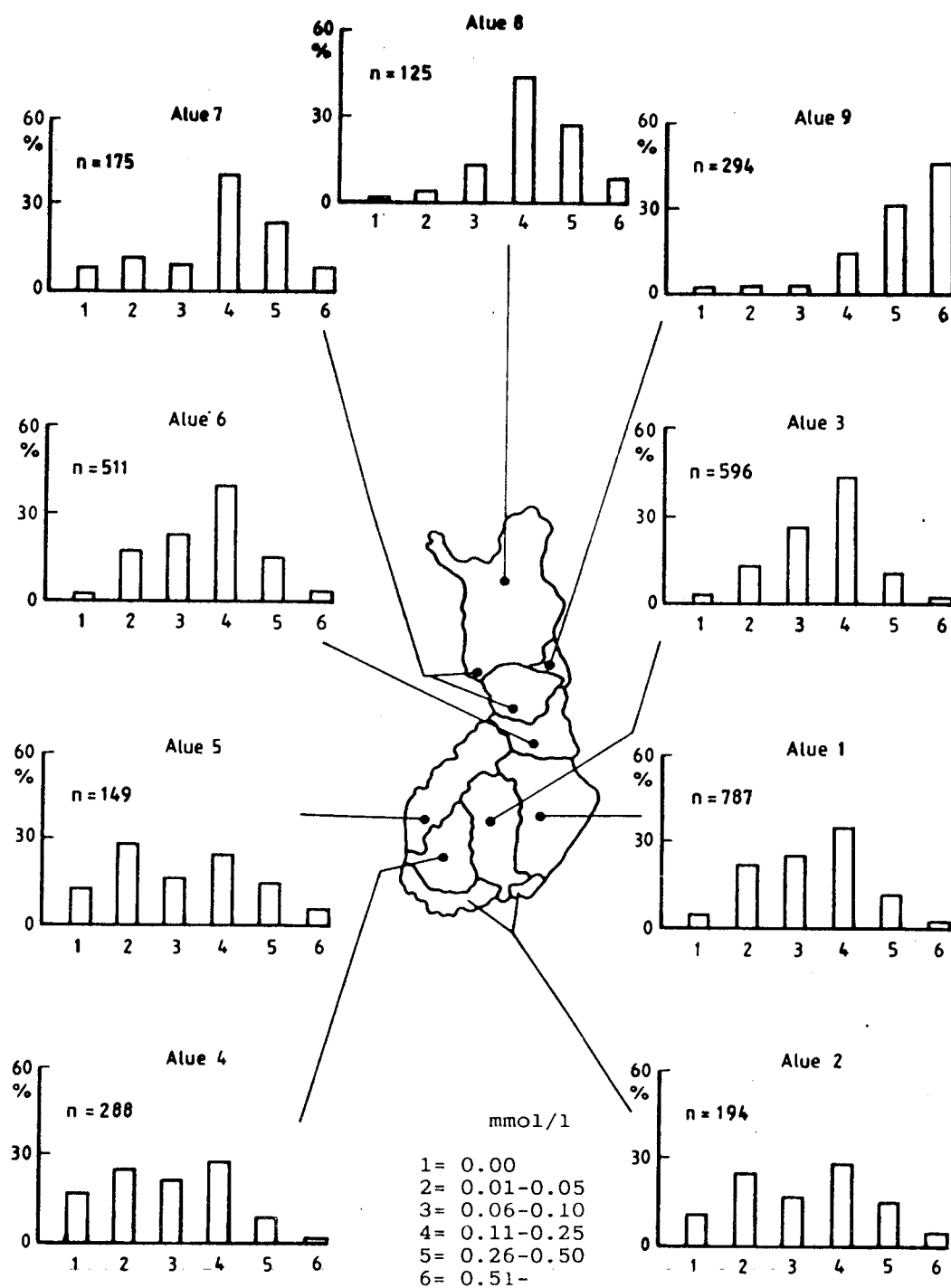
Liitekuva 4. 10-99,9 ha järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjakson aikana.



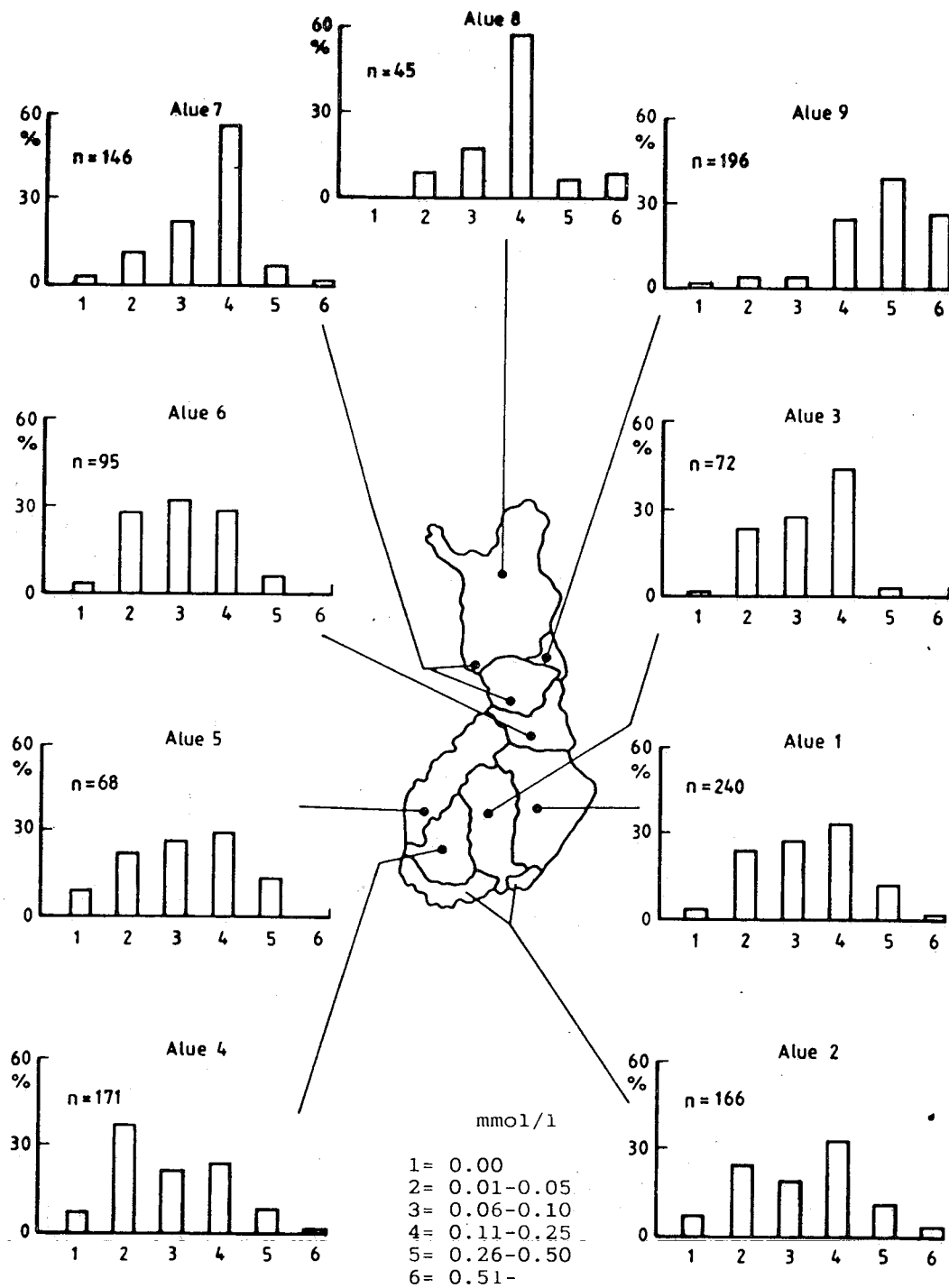
Liitekuva 5. 1-9,9 ha järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.



Liitekuva 6. 1-9,9 ha järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjaksen aikana.

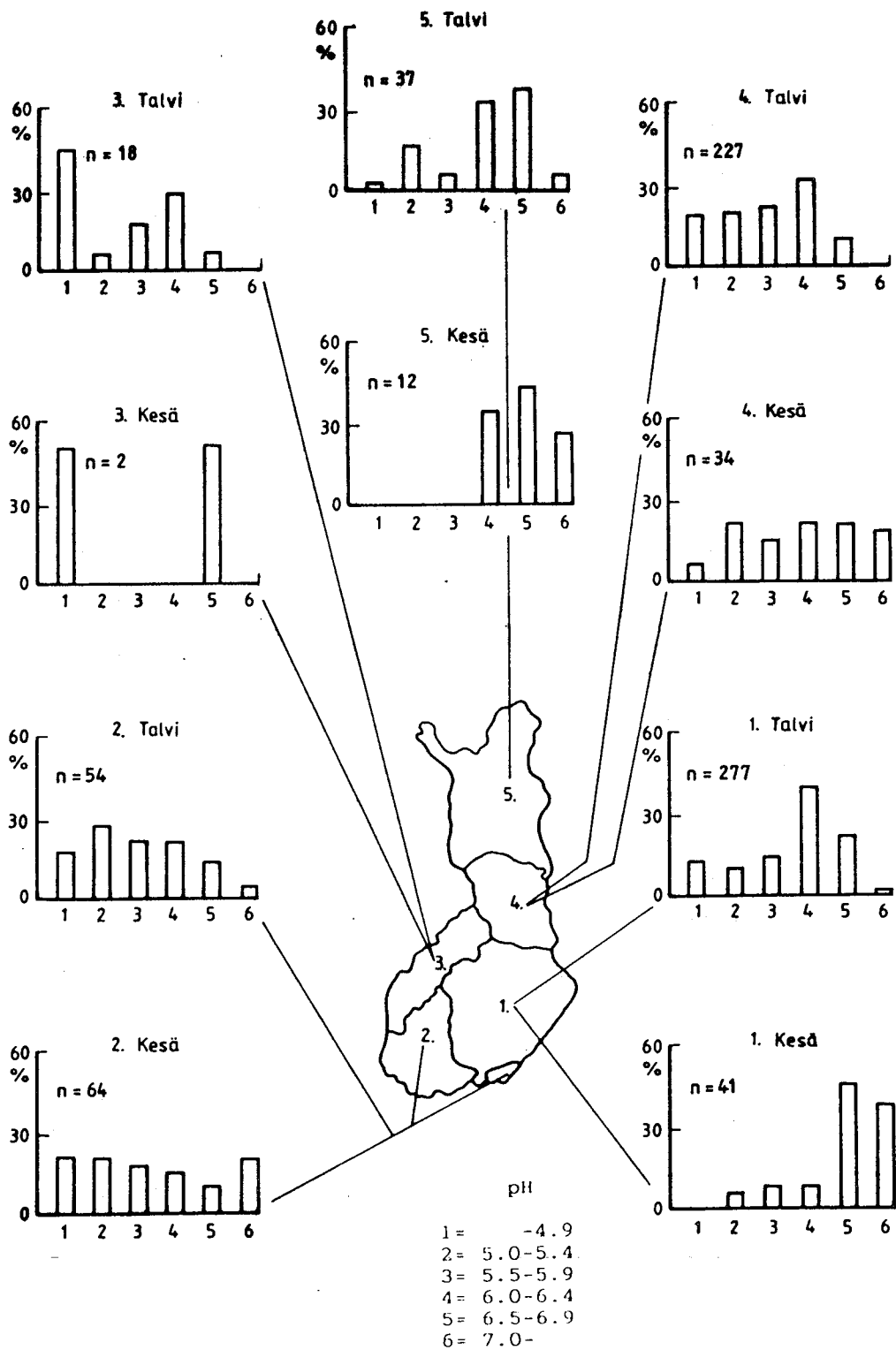


Liitekuva 7. 10-99,9 ha järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla talvijakson aikana.

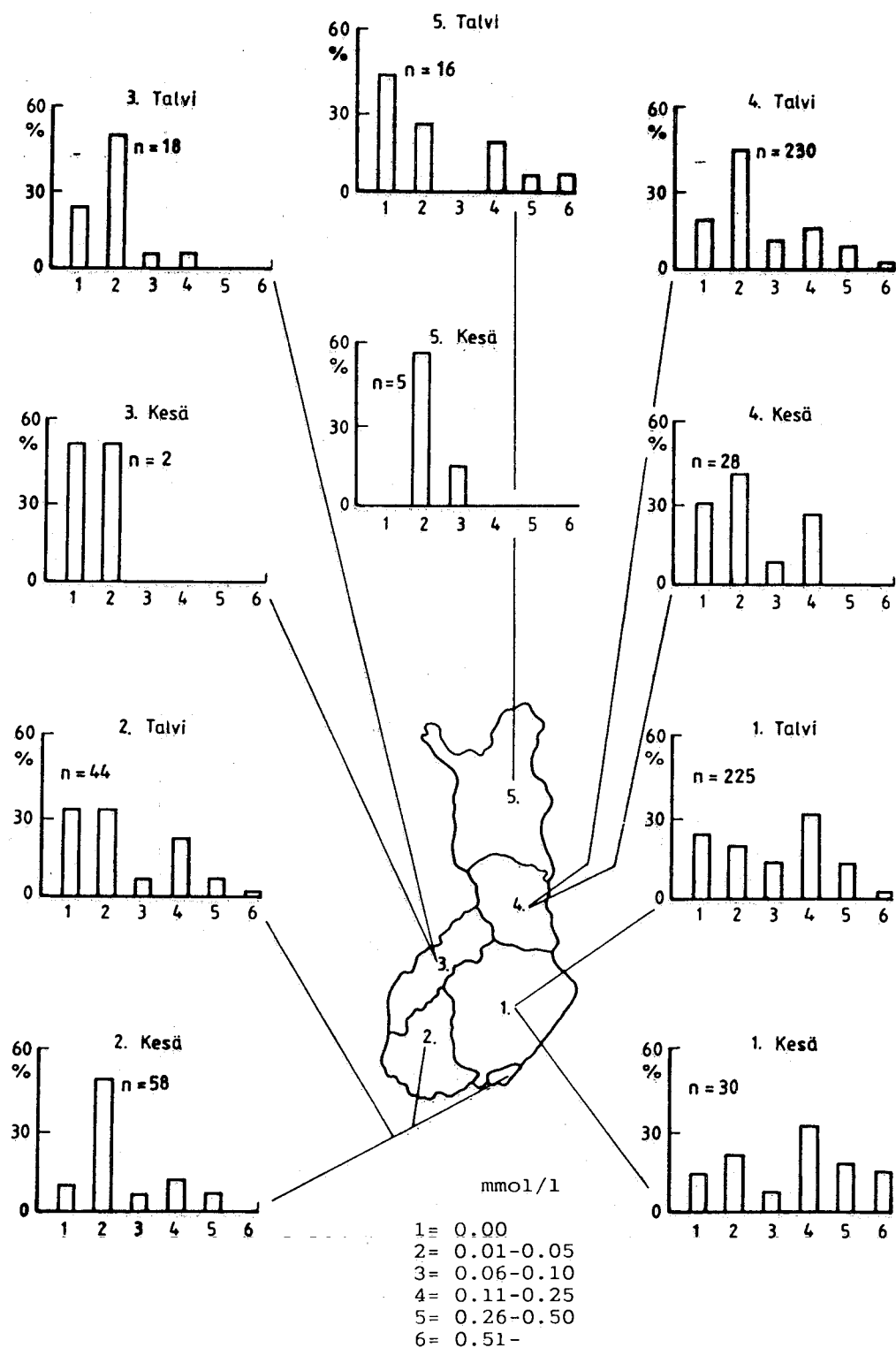


Liitekuva 8. 10-99,9 ha järvien minimialkaliniteetin jakauma eri tutkimusalueilla kesäjakson aikana.

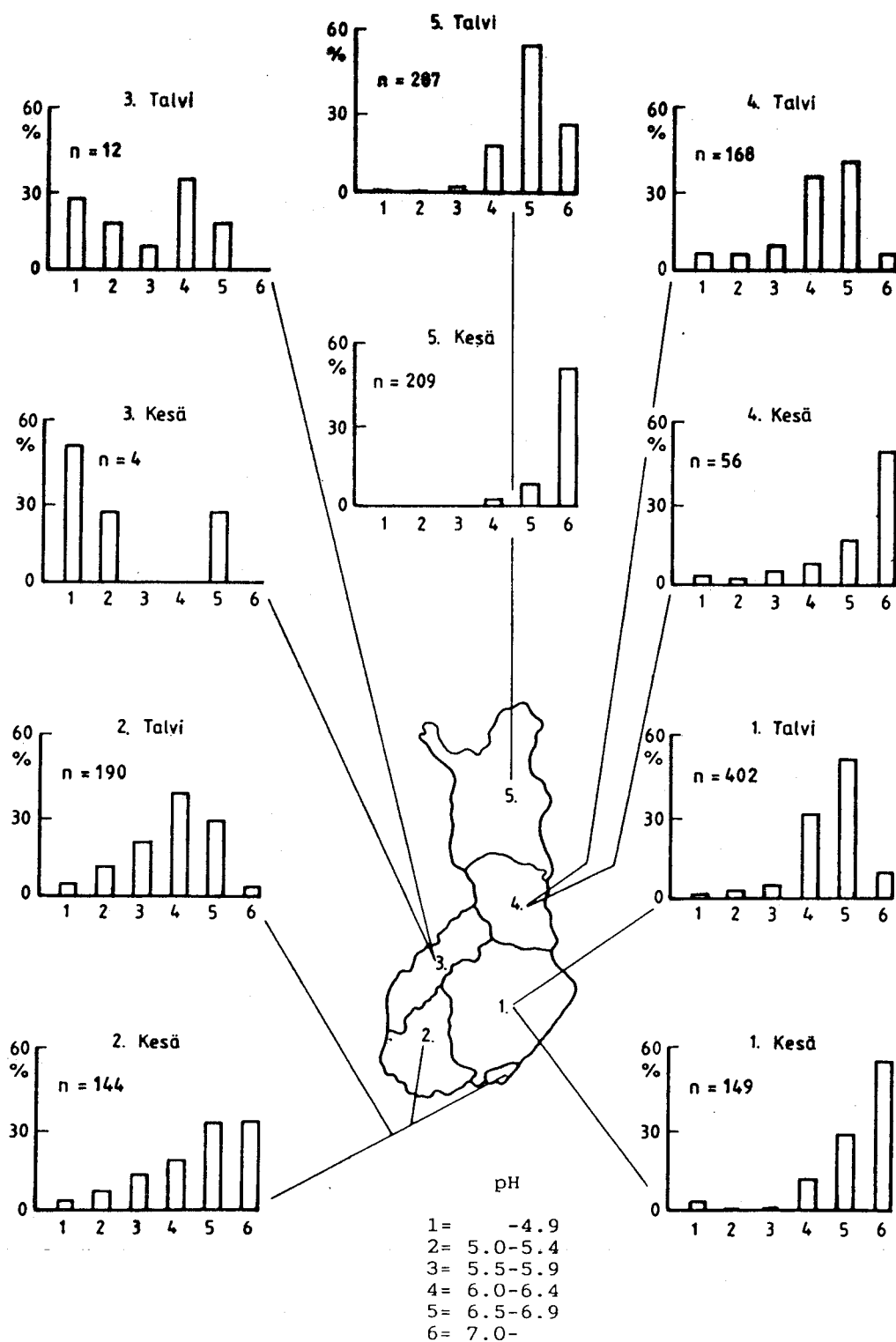




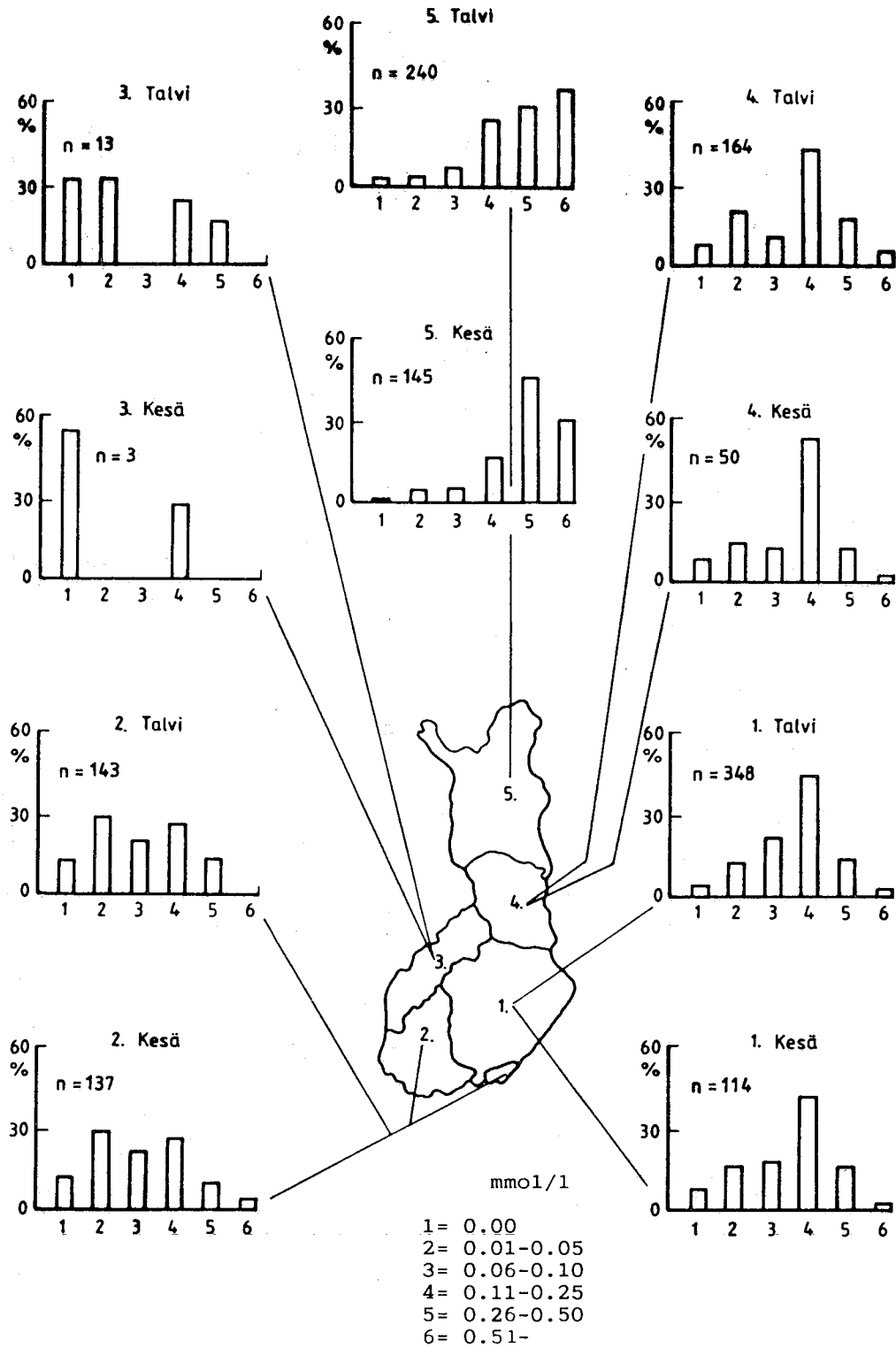
Liitekuva 9. 1-9,9 ha kirkkaiden järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueella talvi- ja kesäjaksen aikana.



Liitekuva 10. 1-9,9 ha kirkkaiden järvien alkaliniteettiminimin jakauma eri tutkimusalueilla talvi- ja kesäjakson aikana.



Liitekuva 11. 10-99,9 ha kirkkaiden järvien pH-minimin jakauma eri tutkimusalueilla talvi- ja kesäjaksen aikana.



Liitekuva 12. 10-99,9 ha kirkkaiden järvien alkaliniteettiminimin jakauma eri tutkimusalueilla talvi- ja kesäjakson aikana.

## VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA

1. Julkaiseminen vesi- ja ympäristöhallinnossa. Helsinki 1987.
2. Heikkilä, Raimo: Kyrönjoen deltan sedimenttitutkimus 1983-1985. Helsinki 1986.
3. Nyman, Kurt; Anttila, Marja-Eliisa; Lax, Hans-Göran; Sarvala, Jouko: Koskien pohjaeläimistö jokien laatuluokittelun perustana.  
Nyman, Kurt; Anttila, Marja-Eliisa; Lax, Hans-Göran: Pohjaeläinnäytteenotto käsihaavilla virtaavasta vedestä. Helsinki 1986.
4. Vesistöhankeiden vaikutusten arviointi. Helsinki 1986.
5. Talsi, Tuija: Porvoon edustan merialueen tila ja sen kehitys vuosina 1965-1984. Helsinki 1987.
6. Lax, Hans-Göran: Vattenkvalitet och longitudinell zonering hos makrozoobentos i forsavsnitt i Malax å (västra Finland). Helsinki 1987.
7. Korhonen, Markku; Oikari, Aimo: Järvisimpukka (Anodonta piscinalis) kloorifenolien ilmentäjänä Etelä-Saimaalla. Helsinki 1987.
8. Pitkänen, Heikki; Kangas, Pentti; Miettinen, Veijo; Ekholm, Petri: The state of the Finnish coastal waters in 1979-1983. Helsinki 1987.